PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 4 — 15. Februar 1938 — Redaktionsschluß für Nr. 6 am 1. März 1938 — 39. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

J. Otto, Genaue Bestimmung des Gasinhalts von Stahlflaschen. S. 137.

G. Pfestorf und E.-F. Richter, Über den Isolationswiderstand von keramischen Werkstoffen bei Temperaturen bis zu 900°. Mit Tafel VI. S. 141.

E. Leimberger, Messung von Ionenstrahlen mit dem Bolometer. S. 150.

L. H. Borchert, Elektrischer Kerreffekt und Ordnungszustand in flüssiger und gasförmiger Kohlensäure. S. 156.

J. W. Hiby, Reguliervorrichtung für schwache Gaszuströmungen. S. 167.

Zuschriften:

A. Hammad, Zur Theorie der Lichtstreuung in der Erdatmosphäre. S. 168.

Besprechungen:

Schnippenkötter-Weyres, Physik der Luftfahrt. S. 168.

G. Schulz, Formelsammlung zur praktischen Mathematik. S. 168.

Nachrichten. S. 168.

ABHANDLUNGEN

Genaue Bestimmung des Gasinhalts von Stahlflaschen

Von J. Otto

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

Da in den letzten Jahren die Verwendung von Gas beim Antrieb von Kraftfahrzeugen dauernd zunimmt und dementsprechend überall neue Groß-Tankstellen angelegt werden, gewinnt die Frage an Bedeutung, wie man die in den Stahlflaschen unter höheren Drücken – im allgemeinen bis 200 kg/cm² – befindlichen Gasmengen genauer als bisher ermitteln, d. h. in Normkubikmetern angeben kann. Nach den vorläufigen Richtlinien, die vom Treibgas-Ausschuß bei der Wirtschaftsgruppe Gas- und Wasserversorgung und der Beratungsstelle für die Verwendung heimischer Treibstoffe des Amtes für Technik in Essen ausgearbeitet wurden, „erfolgt die Messung des abgegebenen Gases durch Multiplikation des gesamten Wasserinhalts der an den Wagen befindlichen Tankflaschen mit dem Fülldruck". Befindet sich demnach in einer Stahlflasche mit dem Volumen V_{Fl} Gas beim Druck p in kg/cm², so beträgt der Gasinhalt bei Atmosphärendruck: $V_A = V_{Fl} p$[1]). Zur Umrechnung des Flascheninhalts auf die Gasmenge bei Atmosphärendruck wird hier die Zustandsgleichung für ideale Gase $pv = RT$ zugrunde gelegt. Nun ist aber bekannt, daß die wirklichen Gase in ihrem Verhalten teilweise beträchtlich von den idealen Gasen abweichen. Beim Wasserstoff betragen die Abweichungen bei 0° und 100 kg/cm² 6,2 Proz., bei 200 kg/cm² 12,9 Proz. und bei 1000 kg/cm² 69 Proz., d. h. in einer Stahlflasche mit 200 kg/cm² Wasserstoff sind 12,9 Proz. Gas weniger enthalten, als man mit Hilfe des idealen Gasgesetzes ausrechnen würde.

Bisher ist es nicht gelungen, allgemeingültige theoretisch begründete Zustandsgleichungen zu entwickeln, welche das Verhalten der Gase bei höheren Drücken mit befriedigender Genauigkeit wiedergeben. Alle Zustandsgleichungen, die diese letzte Forderung erfüllen, besitzen durchweg mehr oder weniger empirischen Charakter. Ihre Konstanten sind mit Hilfe des experimentellen Materials ermittelt worden; aber sie versagen, wenn sie an neuen Versuchen erprobt werden, die oberhalb des bisher erreichten Druckbereichs liegen. In der Praxis verwendet man daher vorteilhaft die einfache Zustandsgleichung $pv = kRT$ und gibt für die einzelnen Gase deren Kompressibilitätszahlen k in Tabellenform oder in graphischen Darstellungen an.

Ist es schon schwierig, für reine Gase eine dem wirklichen Verhalten entsprechende Zustandsgleichung aufzustellen, so ist es noch wesentlich schwieriger, für ein Gemisch aus den bekannten pv-Isothermen (pv wird bei konstanter Temperatur als Funktion des Druckes p dargestellt) der reinen Anteilgase eine gültige Zustandsgleichung abzuleiten.

1) Damit die beiden Seiten der Gleichung in ihren Dimensionen übereinstimmen, müßte sie genau lauten: $V_A = V_{Fl} p / p_A$, wobei p_A gleich 1 zu setzen ist.

Holbein[1]) hat versucht, die Kompressibilitätszahlen des Berliner Stadtgases dadurch zu ermitteln, daß er setzte:

$$k = x_1 k_1 + x_2 k_2 + \cdots + x_n k_n ,$$

wobei $k_1 \ldots k_n$ die bekannten Kompressibilitätszahlen der reinen Anteilgase beim Gesamtdruck des Gemisches, und $x_1 \ldots x_n$ die entsprechenden Volumanteile bedeuten. Er gelangte dadurch zu Kurven für die Isothermen zwischen $-50°$ und $+50°$ C, die mit den experimentellen Ergebnissen von Mezger und Payer[2]) nicht vereinbar sind. Diese hatten Leuchtgas der Stuttgarter Gaswerke untersucht, das seiner Zusammensetzung nach dem Leuchtgas der Berliner Städtischen Gaswerke sehr ähnlich ist. Während sich aus der Berechnung ergibt, daß bei 0° und bei Drucken bis etwa 200 kg/cm² die Stahlflaschen mehr Gas enthalten als nach dem idealen Gasgesetz anzunehmen wäre, oder, anders ausgedrückt, k kleiner als 1 ist, war nach den Stuttgarter Versuchen k auch in diesem Druckbereich immer größer als 1. Andererseits sind die Stuttgarter Ergebnisse insofern nicht verständlich, als die Kurve[3]), welche die prozentuale Mindermenge an Stadtgas gegenüber der Zustandsgleichung $pv =$ konstant zum Ausdruck bringt, zwischen 20 und 100 atü einen konstanten Wert von 6,6 Proz. annimmt, während man eine stetige Abnahme der prozentualen Abweichung nach kleinen Drücken hin erwarten müßte. Diese dem wirklichen Verhalten der Gase sicher nicht entsprechenden Meßergebnisse sind wohl der Ungenauigkeit der Meßanordnung zuzuschreiben.

Um die geschilderten Unstimmigkeiten zu beseitigen und Klarheit über das Verhalten des Leuchtgases bei höheren Drücken zu gewinnen, wandten sich daher die Berliner Verkehrsgesellschaft und die Berliner Städtischen Gaswerke an die Physikalisch-Technische-Reichsanstalt mit dem Ersuchen, die Kompressibilitätszahlen dieses Gases experimentell zu ermitteln.

Da das Ergebnis dieser Untersuchungen ein eindrucksvolles Beispiel für die fehlerhafte Mengenberechnung eines Gases durch Anwendung der Formel für den idealen Gaszustand oder der häufig benutzten Mischungsregel ist, so dürfte die Veröffentlichung der Messungen über das Berliner Stadtgas für weitere Kreise von Interesse sein.

1) O. Holbein, Gas- u. Wasserfach **79**, 596, 1936; **80**, 82, 1937.
2) R. Mezger und Th. Payer, Gas- u. Wasserfach **79**, 113, 133, 418, 1936.
3) Gas- u. Wasserfach **79**, 423, 1936 (Abb. 9).

Versuchsanordnung

Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie sie bei den Untersuchungen reiner Gase[1]) verwandt worden war. Das Gas wurde zunächst mit Hilfe einer Quecksilber-Hochdruckpumpe in ein Stahlgefäß mit dem Volumen V_h bei einer bestimmten Temperatur auf den gewünschten Druck P_h gebracht. Zur Druckmessung diente eine hochempfindliche Druckwaage. Nach genügendem Temperatur- und Druckausgleich wurde dann das Gas in Glaskolben verschiedener Größe entspannt, die derart ausgewählt wurden, daß das entspannte Gas etwa Atmosphärendruck besaß. Die entspannte Gasmenge wurde auf 0° und 760 Torr umgerechnet, und dadurch wurde das Volumen V_N des Gases beim Normdruck P_N ermittelt. Der Quotient $P_h V_h / P_N V_N$ ergab unmittelbar den gesuchten pv-Wert, bezogen auf $pv = 1$ bei 0° und 760 Torr.

Untersucht wurde das Leuchtgas bei $-50°$, 0° und $+50°$ C. Zur Herstellung der tiefsten Temperatur diente ein Spiritusbad, das durch eine Kühlschlange mit flüssiger Luft auf $-50°$C abgekühlt wurde. Um das Bad besser auf konstanter Temperatur halten zu können, war noch eine Heizspule eingebaut. Für guten Temperaturausgleich sorgte ein elektrisch betriebener Rührer. Ein Bad schmelzenden Eises stellte die Temperatur 0° C her. Für die Einstellung von $+50°$ diente ein Wasserbad, in dem eine Heizspule und ein Rührwerk eingebaut waren. Die Temperaturen in der Nähe von $-50°$ und $+50°$ C wurden mit einem Platin-Widerstandsthermometer gemessen.

Ergebnisse

Das Leuchtgas der Berliner Städtischen Gaswerke hat folgende Zusammensetzung:

H_2	= 49 vH
CH_4	= 19 vH
C_nH_{2n}	= 2 vH
CO	= 13 vH
CO_2	= 3 vH
N_2	= 14 vH

Die Meßpunkte sind in der Zahlentafel 1 angegeben. Der pv-Wert der 0°-Isotherme beim Drucke $p = 0$ ergibt sich durch Extrapolation der Isotherme über $pv = 1$ bei $p = 1$ hinaus. Für die übrigen Temperaturen ist dann

$$pv_{t°,\,p=0} = pv_{0°,\,p=0}(1 + \alpha \cdot t)$$
$$= 1{,}0002\,(1 + 0{,}0036609 \cdot t) .$$

1) L. Holborn und J. Otto, Zeitschr. f. Phys. **23**, 77, 1924.

Zahlentafel I
pv-Werte des Berliner Stadtgases.
$pv = 1$ bei 0° und 760 Torr

− 50°		0°		+ 50°	
p kg/cm²	pv	p kg/cm²	pv	p kg/cm²	pv
31,150	0,8029	25,257	0,9978	29,516	1,1895
57,437	0,7928	56,559	0,9994	55,498	1,1957
102,168	0,7874	106,193	1,0087	106,767	1,2156
152,427	0,7976	190,323	1,0435	192,209	1,2621
193,305	0,8158				

In Abb. 1 sind die Isothermen ausgezogen, wie sie sich durch die gemessenen pv-Werte ergeben. Die gestrichelten Verlängerungen der

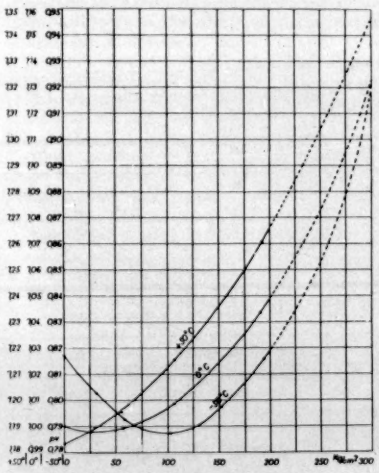


Fig. 1. pv-Werte des Berliner Leuchtgases.

Kurven zeigen den weiteren wahrscheinlichen Verlauf der Isothermen nach der Richtung höherer Drücke hin. In wenigen Monaten wird der Reichsanstalt eine Versuchsanordnung zur Verfügung stehen, mit der dieser Zweig der Kurven nachgeprüft und, wenn notwendig, richtiggestellt werden kann.

Die Zahlentafel II enthält die für runde Drücke graphisch interpolierten pv-Werte. Außerdem sind in der Zahlentafel die Kompressibilitätszahlen $k = pv/pv_{t°,p=1}$ aufgenommen worden, welche unmittelbar die Abweichungen vom idealen Gasgesetz erkennen lassen. So beträgt z. B. die Abweichung bei 50° und 200 kg/cm² 7 Proz., d. h. in einer Stahlflasche, die bei 50° einen Gasdruck von 200 kg/cm² besitzt, sind 7 Proz. weniger Gas enthalten, als die Berechnung mit Hilfe des idealen Gasgesetzes ergibt.

Zahlentafel II
Interpolierte bzw. extrapolierte pv-Werte und abgeleitete Kompressibilitätszahlen

p	− 50°		0°		+ 50°	
kg/cm²	pv	k	pv	k	pv	k
0	0,8171	1,000	1,0002	1,000	1,1833	1,000
10	0,8122	0,994	0,9988	0,999	1,1852	1,002
25	0,8052	0,985	0,9978	0,998	1,1882	1,004
50	0,7956	0,974	0,9983	0,998	1,1946	1,010
75	0,7893	0,966	1,0014	1,001	1,2029	1,017
100	0,7873	0,964	1,0070	1,007	1,2126	1,024
125	0,7899	0,967	1,0148	1,015	1,2236	1,034
150	0,7966	0,975	1,0245	1,024	1,2360	1,044
175	0,8071	0,988	1,0355	1,036	1,2500	1,056
200	0,8192	1,003	1,094	1,049	1,2661	1,070
(250	0,853	1,044	1,083	1,083	1,304	1,101) *
(300	0,922	1,128	1,133	1,133	1,347	1,138) *

* Extrapolierte Werte.

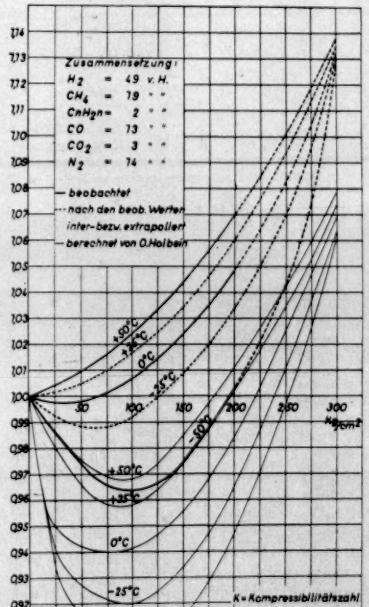


Fig. 2. k-Werte des Berliner Leuchtgases.

In der Abb. 2 sind die Isothermen der k-Werte entsprechend der Zahlentafel II ausgezogen. Die $-25°$- und $+25°$-Isothermen wurden mit Hilfe der Abb. 3 ermittelt. Durch die k-Werte bei $-50°$, $0°$ und $+50°$ bei verschiedenen Drücken wurden ausgeglichene Kurven gezogen und auf diesen die k-Werte für $-25°$ und $+25°$ abgelesen. Mit Hilfe dieser Darstellung ist man in der Lage, für jede beliebige Temperatur zwischen

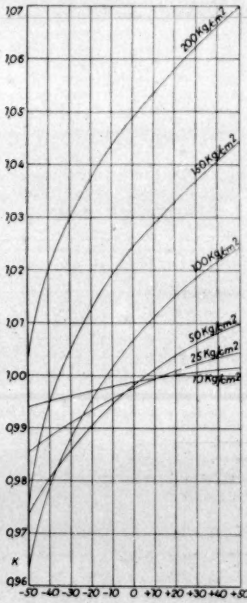


Fig. 3. k-Werte des Leuchtgases zur Interpolation bei beliebigen Temperaturen zwischen $-50°$ und $+50°$ C.

$-50°$ und $+50°$ die bestimmten Drücken entsprechenden k-Werte zu interpolieren.

In der Abb. 2 sind außerdem die Isothermen der k-Werte eingezeichnet, wie sie Holbein[1]) aus den Gasanteilen berechnet hat. Man erkennt, daß die berechneten Isothermen beträchtlich von den beobachteten abweichen. Die Abweichungen betragen oberhalb 50 kg/cm² im Durchschnitt 6 Proz. Durch die lineare Berechnungsweise wird der vorherrschende Einfluß des Wasserstoffs nicht berücksichtigt. Daß dieser Einfluß vorhanden ist, zeigen auch frühere Untersuchungen[1]) über Wasserstoff, Stickstoff und deren Gemische, wie Abb. 4 erkennen läßt. Durch geringe Beimengungen des Stickstoffs wird die Isotherme des Gemisches weniger verschoben, als seinem Anteil entsprechen würde, während 25 Proz. Wasserstoff im Gemisch die Isotherme schon auf etwa die Mitte zwischen den Isothermen der reinen Gase hinüberziehen. Die von Holbein angegebene Berechnungsmethode führt demnach beim Leuchtgas zu falschen Ergebnissen. Sie ist nur zulässig bei Gasen, deren Isothermen ähnlich verlaufen. So wurden z. B. die Isothermen der Luft aus denen des Stickstoffs und Sauerstoffs berechnet[2]) und später direkt beobachtet. Dabei wurde, da Argon sich nur wenig in seinem Verhalten vom Sauerstoff unterscheidet, die Verteilung zu 75,5 Proz. Stickstoff und 24,5 Proz. Sauerstoff angenommen. Die Abweichungen lagen im ganzen Meßbereich o bis 100° bei Drücken bis zu 100 Atm. unterhalb 1 Promille.

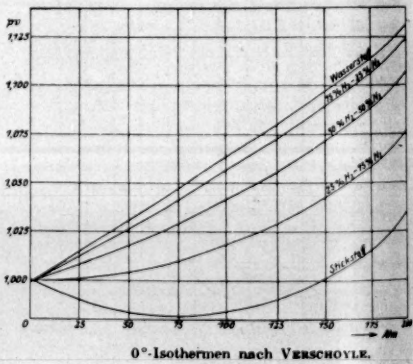


Fig. 4. o°-Isothermen nach Verschoyle.

Bevor man Formeln ableiten oder Gesetze ermitteln kann, nach denen sich die Isothermen von Gasgemischen aus dem Isothermenverlauf der Anteilgase berechnen lassen, müssen erst die experimentellen Grundlagen, auf denen man aufbauen kann, wesentlich erweitert werden. Um den Inhalt von Gasflaschen auf Norm-Kubikmeter genau umrechnen zu können, sind wir deshalb vorläufig gezwungen, die Kompressibilität der jeweiligen Gasgemische experimentell zu bestimmen.

1) Gas- u. Wasserfach **80**, 84, 1937 (Abb. 6).

1) T. T. H. Verschoyle, Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **111**, 552, 1926.

2) L. Holborn und J. Otto, Zeitschr. f. Phys. **23**, 77, 1924; **33**, 1, 1925.

Für die Umrechnung der in einer Stahlflasche mit dem Volumen V_{Fl} befindlichen Gasmenge, deren Temperatur t (in ° C) und deren Druck p (in kg/cm²) beträgt, auf sein Volumen im Normzustand V_N (bei 0° und 760 Torr) gelten die Beziehungen:

$$V_N = \frac{p}{p_N} \frac{(pv)_{0°,1}}{(pv)_{t°,p}} \frac{735{,}557}{760} V_{Fl},$$

wobei $(pv)_{0°,1} = 1$ und $p_N = 1$ zu setzen sind, oder

$$V_N = \frac{p}{p_N} \frac{1}{k} \frac{273{,}2}{273{,}2 + t} \frac{735{,}557}{760} V_{Fl}.$$

Zusammenfassung

Die Methode der Umrechnung des Gasinhalts von Stahlflaschen auf die entsprechende Gasmenge bei Atmosphärendruck mit Hilfe des idealen Gasgesetzes, wie sie bei Flaschenfüllungen an Groß-Tankstellen für Kraftfahrzeuge üblich ist, ergibt Fehler, deren Größe von der Zusammensetzung des Gasgemisches abhängt. Es wurden die Kompressibilitätszahlen k des Berliner Leuchtgases bei $-50°$, $0°$ und $+50°$ sowie bei Drücken bis zu 200 kg/cm² experimentell bestimmt. Der Vergleich mit k-Zahlen, die aus den k-Werten der reinen Anteilgase berechnet wurden, zeigt, daß die verwendete lineare Berechnungsweise zu falschen Werten führt. Die bei der Berechnung auftretenden Fehler sind im beobachteten Druckbereich von der gleichen Größenordnung wie die Fehler, die bei der Berechnung mit Hilfe der idealen Zustandsgleichung auftreten. Es wurden Formeln für die genaue Umrechnung des Gasinhalts von Stahlflaschen auf Normkubikmeter angegeben.

Berlin-Charlottenburg, im November 1937.

(Eingegangen 12. November 1937)

Über den Isolationswiderstand von keramischen Werkstoffen bei Temperaturen bis zu 900°[1])

Von G. Pfestorf und E.-F. Richter

Mit Tafel VI

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

Zur Kennzeichnung des Isolationsvermögens von keramischen Werkstoffen wird in der Technik (34, 35) der spezifische Gleichstromwiderstand verwandt. Dies hat folgende Vorteile. Das Gleichstromverfahren gibt die Möglichkeit, direkt zeigende einfache Meßinstrumente zur Strommessung zu benutzen. Außerdem sind die erhaltenen Meßwerte mit Durchgangswiderständen anderer Isolierstoffe, die nach den „Leitsätzen für die Bestimmung elektrischer Eigenschaften von festen Isolierstoffen" des Verbandes Deutscher Elektrotechniker erhalten werden, vergleichbar. Die Messung der Durchgangswiderstände erfolgt in einer Anordnung, die bereits 1912 von Orlich, Schering und Schmidt für die elektrische Untersuchung von Isolierstoffen in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgearbeitet wurde (36) [siehe auch Passavant (17)]. Bei keramischen Werkstoffen interessieren neben dem Isolationswiderstand bei Raumtemperatur vor allem die Widerstandswerte bei höheren Temperaturen. So wurde das Meßverfahren im Jahre 1926 bei Temperaturen bis zu 400° angewandt. Als Belegungen dienten aufgespritzte Kupferhäute. Als normale Meßspannung wurde 100 V Gleichspannung an die Elektroden gelegt und der Isolationsstrom 1 Minute nach Anlegen der Spannung abgelesen. Von der Anbringung von Schutzbelägen neben der Meßbelegung konnte abgesehen werden, da bei höheren Temperaturen die Oberflächenströme gegenüber den Durchgangsströmen zu vernachlässigen sind. Die Prüfkörper waren Rohre oder ebene, kreisförmige Platten (25, 26). Weil in vielen Fällen die Meßwerte bei steigenden und fallenden Temperaturen nicht sonderlich gut übereinstimmten und dieses seinen Grund in der ungleichmäßigen Erwärmung des Prüfkörpers zu haben schien, wurde für das Prüfverfahren folgendes festgelegt: Der Ofen wird in etwa 2 Stunden auf 400° angeheizt, allmählich in etwa 6 Stunden auf 100° abgekühlt und die Meßwerte werden bei fallenden Temperaturen angegeben. Später wurden die Untersuchungen auf Temperaturen bis zu 900° ausgedehnt. Als Belegungen dienten dabei aufgebrannte Platinschichten. Es zeigte sich, daß auch bei diesen Temperaturen Unterschiede zwischen den bei steigender und bei fallender Temperatur gemessenen Werten vorhanden waren. Diese Unterschiede, die sich in einer Schleifenbildung in der Widerstands-Temperaturkurve äußern, gaben den Anlaß zu dieser Untersuchung.

Ein Beispiel für eine solche Schleife in der Widerstands-Temperaturkurve zeigt die Kurve II, Abb. 1. In dem Kurvenblatt ist der Logarithmus des spezifischen Widerstandes (Dimension Ωcm) in Abhängigkeit von der in Zentigraden angegebenen Temperatur aufgetragen. Als lineare Teilung der Abszissenachse wurden

[1]) Ein Auszug dieser Arbeit wurde dem Verband Deutscher Elektrotechnischer Porzellanfabriken zur Sitzung seiner Technischen Kommission in Koburg als Bericht der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt vom 1. September 1937 übersandt.

die reziproken Werte der entsprechenden absoluten Temperaturen zugrunde gelegt. Die Änderungen des spezifischen Widerstandes mit der Temperatur sind außerordentlich groß (3 bis 8 Größenordnungen zwischen 200° und 900°), außerdem sind die bei steigenden und fallenden Temperaturen gefundenen Widerstandswerte um mehrere Größenordnungen verschieden (bei 200° 5 Größenordnungen). In Abb. 1 ist ferner als Kurve I eine schleifenlose Widerstands-

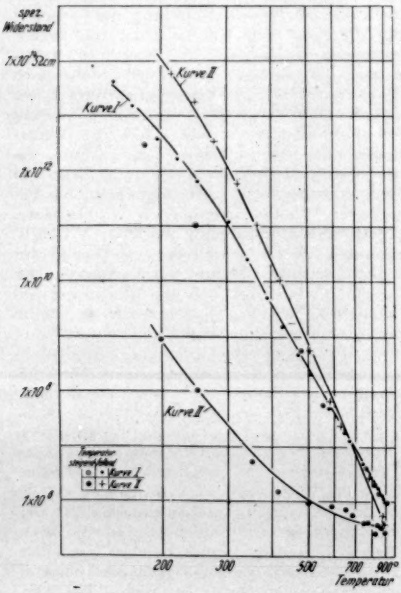


Abb. 1. Widerstands-Temperaturkurven mit und ohne Schleife (Werkstoff I und II).

charakteristik eines anderen keramischen Werkstoffes wiedergegeben. Die Kurven sind an Proben mit aufgebrannten Platinelektroden in derselben Versuchsanordnung unter Innehaltung definierter, stets beibehaltener Erwärmungs- und Abkühlungsgeschwindigkeiten aufgenommen worden. Aus Abb. 1 geht also hervor, daß die Ursache der Schleifenbildung nicht in Störungen des Versuchsaufbaues zu suchen ist, sondern eine spezifische Eigenschaft gewisser keramischer Werkstoffe darstellt.

Für den Temperaturbereich von 800–1060° konnte von Haber, Rieff und Vogt (10) an Porzellanen die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes nachgewiesen werden. Damit ist der elektrolytische Charakter der Stromleitung des Porzellans für einen Temperaturbereich bewiesen, der sich mit dem hier betrachteten teilweise überdeckt. Durch weitere Versuche sollte festgestellt werden, ob der elektrolytische Leitungsmechanismus auch bei den Temperaturen bis zu 800° eine Rolle spielt und mithin für das Zustandekommen der Schleifen verantwortlich zu machen ist.

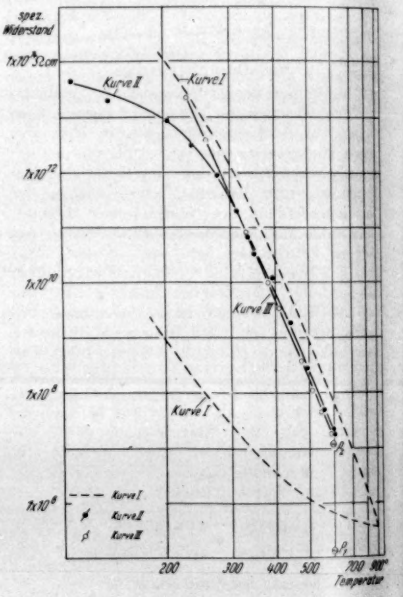


Abb. 2. Wiederholung der Meßreihe mit Gleichspannung (Werkstoff II).

Zunächst waren folgende Fragen zu beantworten: Erleidet der Isolierstoff während der Messungen dauernde Veränderungen?

Kann der vor der ersten Messung vorhandene Ausgangszustand wiederhergestellt werden?

Die Schleife des Isolierstoffes II (Kurve II, Abb. 1) ist in einer neuen Abb. 2 als Kurve I eingezeichnet. Etwa 7 Monate nach der Aufnahme dieser Kurve wurde die Messung bei steigender Temperatur bis zu 600° wiederholt mit dem Unterschied, daß die Meßspannung dauernd an den Elektroden des Versuchskörpers lag. Die durch Kurve II (Abb. 2) verbundenen Meßpunkte liegen in der Nähe des bei fallenden

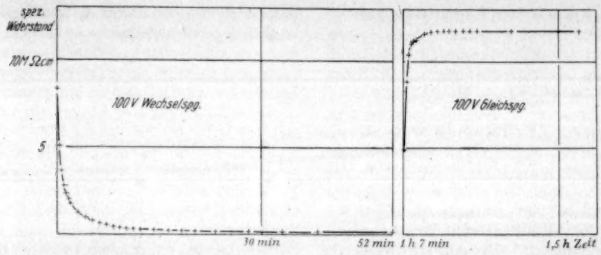


Abb. 3. Spezifischer Widerstand als Funktion der Zeit bei Wechsel- und Gleichspannung (Werkstoff II).

Temperaturen gemessenen Astes dieser Kurve. Wiederholungen dieser Messungen an anderen Proben ergaben, daß die Werte bei aufsteigender und absteigender Temperatur auch nach einigen Tagen auf dem oberen Ast der ursprünglichen Widerstandskurve lagen.

Der elektrolytische Leitungscharakter bei hohen Temperaturen legte den Gedanken nahe, durch Beanspruchung mit Wechselspannung von 100 V bei konstanter Temperatur von 600° den Ausgangszustand wiederherzustellen. Die dabei beobachtete Abhängigkeit des auf den Kubikzentimeter bezogenen Scheinwiderstandes von der Zeit zeigt ein schnelles Absinken des Wechselstromwiderstandes in 50 Min. (Abb. 3). Die Wechselspannung wurde nach der Meßreihe in etwa 15 Min. auf 0 Volt heruntergeregelt und eine Gleichspannung der ursprünglichen Polung an den Prüfkörper gelegt. Der spez. Widerstand steigt dann sehr schnell mit der Zeit an und erreicht als Grenzwert wiederum ungefähr den ursprünglichen Wert des Isolationswiderstandes bei Gleichstrom. Die aus der Abb. 3 entnommenen Endwerte sind in die Abb. 2 eingetragen. Der Isolationswiderstand bei Wechselspannung (Punkt P_1) liegt noch unterhalb der ersten bei steigenden Temperaturen mit Gleichspannung gemessenen Kurve, während der Endwert P_2 nach Gleichstrombehandlung sich in der Nähe des bei fallenden Temperaturen gemessenen Teiles der Kurve II befindet. Die Versuche bei 600° mit Wechsel- und Gleichstrombehandlung lassen sich mit dem gleichen Ergebnis einige Male wiederholen; bei einer Gleichstrommessung bei Abkühlung des Ofens ergibt sich praktisch zusammenfallend mit Kurve II, Abb. 2 die neue Kurve III, Abb. 2. Die durch Wechselstrom verursachten Veränderungen werden mithin nahezu durch eine nachfolgende Gleichstrombehandlung ausgeglichen.

Es wurde vermutet, daß die durch die erste Gleichstrommessung hervorgerufene Veränderung durch eine nachfolgende Behandlung mit Wechselspannung auch für den ganzen Kurvenverlauf rückgängig gemacht werden kann. An demselben mit Gleichspannung vorbehandelten

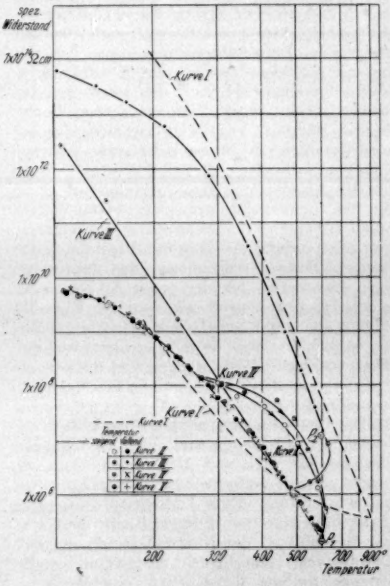


Abb. 4. Widerstands-Temperaturkurve vor und nach Wechselstrombehandlung (Werkstoff II).

Prüfkörper (Kurve I, Abb. 4) wurde eine 50periodige Wechselspannung von 100 V dauernd angelegt, die Temperatur allmählich auf 600° erhöht, 1 Stunde bei etwa 600° gehalten

und allmählich wieder auf Raumtemperatur abgesenkt. Anschließend wurde die Wechselspannung langsam auf 0 Volt heruntergeregelt. Die dabei gemessenen Werte des spezifischen Widerstandes sind in der Kurve II, Abb. 4 wiedergegeben. Auch hier wurden die Scheinwiderstände angegeben, eine Trennung in Blind- und Wirkkomponenten wurde nicht vorgenommen. Die Kurve liegt um einige Größenordnungen tiefer als die Gleichstromkurve bei fallenden Temperaturen; bei 600° stimmen die Werte der Kurve mit dem Endwert der Wechselstrombehandlung (Punkt P_1) überein. Im Gegensatz zu den Gleichstrommessungen tritt hier nur oberhalb 300° eine schmale Schleife auf, die im umgekehrten Sinne wie bei Gleichstrom durchlaufen wird (siehe Pfeil in der Abb. 4). Nach dieser Vorbehandlung wurde der Gleichstromwiderstand in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die Spannung lag dabei nur etwa 1 Minute lang zur Ermittelung jedes Meßwertes am Prüfkörper. Der Verlauf der so gewonnenen Kurve III, Abb. 4 zeigt zwar, daß der bei steigenden Temperaturen gemessene Ast um mehrere Größenordnungen unterhalb des oberen Zuges der Kurve III liegt; der untere Ast der Kurve I, Abb. 4 wird jedoch nur in einem Punkt in der Nähe von 500° erreicht, während bei niedrigeren Temperaturen sehr starke Abweichungen vorhanden sind. Durch Vorbehandlung mit Wechselspannung ist es also nicht möglich, die bei Erwärmung gemessene erste Widerstands-Temperaturkurve in ihrem ganzen Verlauf zu reproduzieren; diese soll daher als „jungfräuliche Kurve" bezeichnet werden. Im Gegensatz dazu deckt sich der obere Ast auch der Kurve III befriedigend mit dem der Kurve I, Abb. 4 und der Kurve II und III, Abb. 2. Die bei Abkühlung des Prüfkörpers festgestellten Werte des spez. Widerstandes sind mithin angenähert von der Vorbehandlung des Materials unabhängig.

Die bei Wechselspannung oberhalb 300° beobachteten Schleifen sind qualitativ reproduzierbar (Kurve II und IV, Abb. 4). Um zu prüfen, ob die festgesteliten kleinen Schleifen auf eine Störung in der Versuchsapparatur zurückzuführen sind, wurde noch eine Kurve V im Anschluß an die Kurve IV aufgenommen. Den Kurven II und IV geht mithin eine Gleichstrombehandlung, der Kurve V, eine Wechselstrombehandlung des Prüflings voraus. Es ergibt sich hier bei Erwärmung und Abkühlung eine schleifenlose Kurve.

Einfluß des Elektrodenmaterials

Zu den früheren Versuchen bis 400° wurden aufgespritzte Kupferbelegungen verwandt, die jedoch bei höheren Temperaturen sich mit einer schlechtleitenden Oxydschicht bedecken. Bei den bisher geschilderten Untersuchungen wurde deshalb ausnahmslos mit Platinelektroden gearbeitet, die nach Kundt[1]) aufgebrannt waren.

Diese aufgebrannten Platinelektroden haben sich bei Temperaturen bis zu 1000° bewährt, sie versagen jedoch bei porösen Materialien, weil beim Herstellungsverfahren die Paste vom Prüfkörper aufgesaugt wird. Außer den Platinelektroden haben sich nach dem Schoopschen Spritzverfahren aufgebrachte, nicht zu starke Nickelschichten allgemein bis zu 600° als brauchbar erwiesen. Mit diesen Elektroden können auch poröse Sondermassen untersucht werden. Vielfach werden zur Untersuchung von dichten keramischen Isolierstoffen aufgebrannte Silberbelegungen benutzt, die außerordentlich fest auf der Oberfläche haften, so daß sie im Gegensatz zu Nickelbelägen nur durch Abschleifen der Isolierstoffoberfläche entfernt werden können.

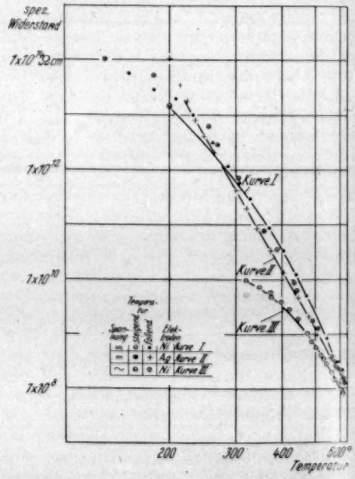


Abb. 5. Einfluß des Elektrodenmaterials (Werkstoff IV ohne Schleife, 2 Probekörper)

An einem Werkstoff, der keine Schleifenbildung zeigt, stimmen die mit Nickel- und Silberelektroden gemessenen Kurven I und II, Abb. 5 überein. Die geringen Differenzen beruhen offenbar auf individuellen Unterschieden der zwei Versuchskörper.

1) Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, S. 27. Leipzig und Berlin 1930.

Bei Porzellanen, die bei Verwendung von Platinelektroden eine Schleife in der Widerstands-Temperaturkurve geben, zeigt sich dagegen ein bemerkenswerter Einfluß des Elektrodenmaterials. Wie aus Abb. 6 zu ersehen ist,

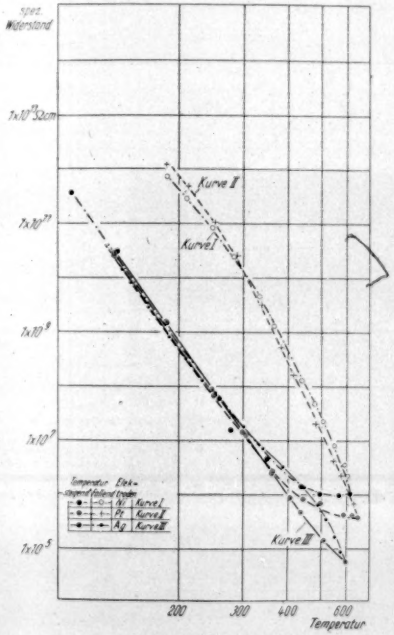


Abb. 6. Einfluß des Elektrodenmaterials (Werkstoff V mit Schleife, 3 Probekörper).

sind die mit Nickel- (Kurve I) und Platinelektroden (Kurve II) bei fallenden Temperaturen gemessenen Werte in recht guter Übereinstimmung. Ganz anders verhält sich der versilberte Versuchskörper (Kurve III, Abb. 6).

Bei Beginn der Erwärmung besteht noch eine ungefähre Übereinstimmung mit der jungfräulichen Kurve, bei höheren Temperaturen bleibt die Silberkurve indessen geradlinig, liegt bei 600° um rund eine Größenordnung unter den mit Platin und Nickel gemessenen Werten und läuft bei fallenden Temperaturen über eine kleine Abweichung wieder in sich selbst zurück.

Zur Aufklärung des Einflusses gewisser Verunreinigungen des Elektrodenmaterials auf die Meßergebnisse wurde eine Kurve an einer in der Reichsanstalt mit Platinelektroden versehenen Platte und eine zweite Kurve an einer durch die Hermsdorf-Schomburg-Isolatoren-Gesellschaft platinierten Platte aufgenommen. Beide Kurven zeigen ausgeprägte Schleifen und stimmen untereinander hinreichend gut überein.

An aufgespritzten Nickelelektroden wurde geprüft, ob der Metallbelag, der nicht so innig wie die Platinschicht mit dem Isoliermaterial verbunden war, sich im Verlaufe der Untersuchung allein durch die Erhitzung vom Prüfling löst und so eine Schleifenbildung vortäuscht. Die nach Abschluß der Vorbehandlung gemessene Kurve beschreibt eine ähnliche Schleife wie die an einer nicht vorbehandelten Platte gewonnene Kurve. Dies beweist, daß sich der Nickelbelag nicht abgehoben hat, denn bei mangelhaft anliegenden Meßbelegungen müßte eine Erhöhung des Isolationswiderstandes vorgetäuscht werden. Die Brauchbarkeit des Nickelbelages wurde nach einer weiteren Meßreihe am gleichen Stück durch die Haftfestigkeit und den Zusammenhang der Nickelschicht bestätigt.

Auf einen weiteren Porzellankörper war zunächst eine dünne Silberschicht kathodisch aufgestäubt worden, auf einen anderen wurde eine etwas stärkere Schicht aufgebrannt. Beide Belegungen wurden elektrolytisch verstärkt. Zwischen den dabei gemessenen Kurven bestehen praktisch keine Unterschiede. Die Elektroden haften auch nach der Untersuchung fest am Isolierstoff.

Die Unterschiede der mit Nickel- und Platineinerseits, mit Silberelektroden andererseits an Massen mit Schleifen festgestellten Ergebnisse sind durch grundsätzlich anderes Verhalten der Metalle bedingt. Brauchbare Meßergebnisse konnten nur erhalten werden, wenn die Silberelektroden genügend dick waren. Versuche an dünnen Silberelektroden zeigten, daß die positive Meßbelegung während der Untersuchung angegriffen wurde, ja sogar restlos verschwand, während die Kathode vollkommen festhaftend erhalten blieb. Die Zerstörung wurde sowohl bei dünnen eingebrannten als auch bei dünnen kathodisch aufgestäubten Silberschichten beobachtet.

Da ein Zusammenhang mit elektrolytischen Vorgängen vermutet wurde, wurde an dem Prüfkörper, an dem die Kurve III, Abb. 6 aufgenommen war, das Gewicht der Anode nach der Meßreihe bestimmt; das Gewicht der Kathode konnte ebenfalls festgestellt werden. Um zu einer Abschätzung des Mindestwertes des Gewichtsverlustes zu kommen, wurde angenommen, daß beide Elektroden vor Beginn des Versuches dasselbe Gewicht hatten und daß die Kathode um denselben Betrag schwerer wird,

um den das Gewicht der Anode abnimmt, so daß sich die Gewichtsabnahme der Anode als die Hälfte der Gewichtsdifferenz zwischen Kathode und Anodenrest ergibt. Nach den erwähnten Wägungen ergibt sich in Übereinstimmung mit der Titration der aufgefangenen Silbernitratlösungen eine Gewichtsabnahme der Anode von etwa 40 mg.

Eine genaue Feststellung der durch den Prüfkörper während der Messung geflossenen Elektrizitätsmenge war mit der benutzten Anordnung nicht möglich, weil nach dem Meßverfahren die Isolationsströme nur 1 Minute nach Anlegen der Spannung festgestellt wurden. Vor der Ablesung ist die Stromstärke gewöhnlich etwas höher. Die unter Verwendung der abgelesenen Stromstärke berechnete Elektrizitätsmenge stellt daher ebenfalls einen Mindestwert dar. Dieser beträgt 29 Ampsec. Die durch diese Elektrizitätsmenge abgeschiedene bzw. aufgelöste Silbermenge würde etwa 32 mg betragen.

Die größenordnungsmäßige Übereinstimmung der Gewichte ist überraschend. Da aus früheren Untersuchungen die elektrolytische Leitfähigkeit des Porzellans bekannt ist (11), geht aus den neuen Messungen hervor, daß ein großer Teil der Silberanode bei der Elektrolyse durch den Isolierstoff aufgenommen wird.

Um die Vorgänge an der Kathode zu erforschen, wurde ein eben geschliffener Probekörper einseitig mit einer aufgebrannten Silberelektrode versehen und mit einer Platinfolie als Kathode untersucht. Nach Abschluß der Messung war das von der Anode abgegebene Silber durch den Isolierstoff hindurchgewandert und hatte sich als Silberoxyd sowohl auf der Platinkathode als auch an der kathodenseitigen Oberfläche des Porzellankörpers abgeschieden, Abb. 7 (s. Tafel VI). Das Kathodenblech erfuhr dabei eine Gewichtsvermehrung um 1,8 mg.

Im Anschluß an dieses Ergebnis wurden weitere Versuche über die Schleifenbildung mit anderen Elektrodenmaterialien, die keine Ionen an das Porzellan abzugeben vermögen, ausgeführt. Da es dabei nur auf den Verlauf der Kurven ankam, konnte mit aufgepreßten Elektroden gearbeitet werden. Eine Anzahl von Prüfkörpern der Porzellansorte V wurde durch die Hermsdorf-Schomburg-Isolatoren-Gesellschaft planparallel geschliffen. Eine Platte wurde zwischen ebengeschliffenen, aufgepreßten Scheiben aus Acheson-Graphit untersucht. Es ergab sich die in Abb. 8 als Kurve I bezeichnete Schleife.

Auf einen zweiten Versuchskörper wurden Folien aus reinem Platin aufgepreßt. Bei der Messung wurde die als Kurve II in Abb. 8 eingetragene Schleife gefunden. Daß die Schleife II um zwei Größenordnungen höher liegt als die Kurve I, wird als Folge mangelhaften Kontaktes angesehen, der bei Platin nicht so gut ist wie bei Graphit.

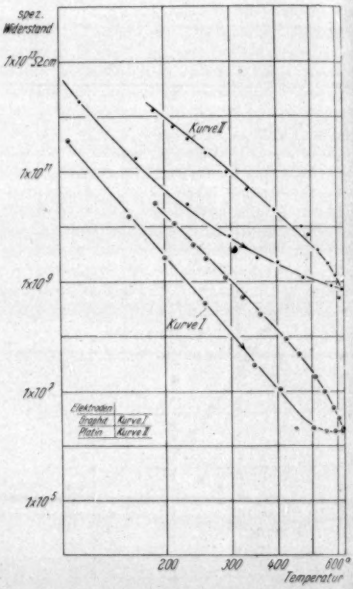


Abb. 8. Einfluß des Elektrodenmaterials (Werkstoff V mit Schleife, 2 Probekörper).

Erörterung der Ergebnisse

Der Mindestwert, der aus der Elektrizitätsmenge sich ergebenden äquivalenten Silbermenge und die Gewichtsverluste der Anode stimmen auch bei Temperaturen bis zu 600° annähernd überein. Also kann geschlossen werden, daß auch bei diesen Temperaturen die Leitung in der Hauptsache elektrolytisch erfolgt. Dafür sprechen auch die Polarisationsspannungen, die nach Abschalten der Gleichspannung auftreten.

Es gelten somit für den Leitungsmechanismus in Porzellanen dieselben Überlegungen, die bereits Warburg (31) über die Elektrolyse des festen Glases anstellte. Bei der Untersuchung des Glases zwischen Quecksilberelektroden hat Warburg festgestellt, daß der Isolationsstrom nicht konstant bleibt, sondern mit der Zeit um den Faktor 280 abnimmt. Die Beobachtung wurde so gedeutet, daß beim elektrolytischen Stromtransport die wanderungsfähigen Ionen

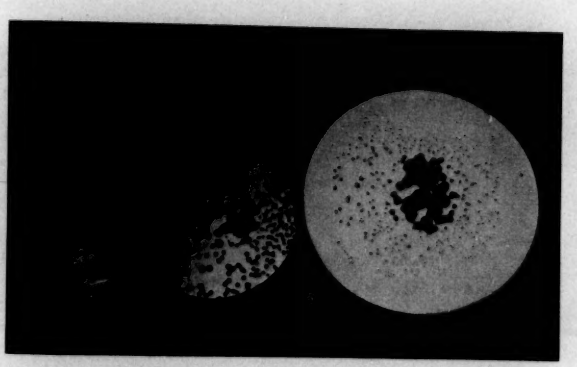


Abb. 7. Prüfkörper und Kathodenblech nach der Messung mit Silberanode.

in Richtung auf die Kathode aus dem Isolierstoff verschwinden, wenn das Anodenmaterial keine Ionen an den Isolierstoff nachliefert. Daß die wanderungsfähigen Bestandteile Alkaliionen waren, konnte er durch Verwendung von Amalgamanoden nachweisen, die die aus dem Isolierstoff verschwindenden Ionen ersetzen, wodurch der Leitungsstrom unverändert blieb.

Auch an Porzellan ist bei höheren Temperaturen von Haber, Rieff und Vogt (10) eine mit der Dauer der Spannungsbeanspruchung auftretende Widerstandserhöhung bei Verwendung von Zinnelektroden beobachtet worden. Sie wurde im Anschluß an Warburg dadurch erklärt, daß die Anodenschicht stark an Alkaliionen verarmt und damit eine hochisolierende Schicht bildet, die den Strom herabsetzt.

Auf Grund der geschilderten Vorstellungen können die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen verstanden werden. Ein enger Zusammenhang zwischen der Wanderung der Alkaliionen und der beschriebenen Schleifenbildung wird durch eine Betrachtung der chemischen Zusammensetzung der hier untersuchten Werkstoffe gefunden. Die Schleifen treten nur bei den alkalihaltigen Sorten auf, während die alkalifreien magnesiumhaltigen Sondermassen und gewisse Porzellane ohne Alkali- oder Feldspatzusatz übereinstimmende Widerstandswerte bei Erwärmung und Abkühlung geben (Abb. 1, Kurve I und Abb. 5).

Bei alkalihaltigen Porzellanen steigt infolge der Ausbildung einer Polarisationsspannung und der Verarmung des Materials an wanderungsfähigen Ionen der Widerstand bei Gleichspannung mit der Zeit an und sinkt bei Anlegen einer Wechselspannung schnell ab, da sich die Polarisationsspannung ausgleicht und sich eine gleichmäßige Verteilung der Ladungsträger wiederherstellen kann. Eine darauffolgende Beanspruchung mit Gleichspannung ergibt die Wiederausbildung der Polarisationsspannung, die Abwanderung der beweglichen Ionen zur Kathode und eine schnelle Erhöhung des Isolationswiderstandes auf den ursprünglich nach Gleichstrombehandlung festgestellten Wert (Abb. 3).

Wird zur Aufnahme eines Meßpunktes der Widerstands-Temperaturkurve eines alkalihaltigen Porzellans an die Elektroden eine Gleichspannung gelegt, so beginnen bereits bei der allmählichen Erwärmung die Alkaliionen in Richtung auf die Kathode zu wandern, wodurch sich die Anzahl der beweglichen Ladungsträger vermindert. Im Laufe jeder Messung wächst daher der Isolationswiderstand um einen durch die Temperatur und die Dauer der Einschaltung bestimmten Betrag, so daß die Widerstands-Temperaturkurve eine neue Richtung erhält. Dabei ist die Erhöhung des Isolationswiderstandes durch die bei den Messungen fließende Strommenge gegeben. Aus dem Anwachsen der Ionenbeweglichkeit mit der Temperatur folgt, daß bei Erwärmung diese „elektrolytische Reinigung" immer stärker wird und die Schleifenbildung hervorruft. Die Wiederholung der gleichen Messung an einem mit Gleichspannung vorgeprüften Probekörper ergibt praktisch die bei fallender Temperatur gemessene Kurve, da die leichtbeweglichen Ionen nach der ersten Meßreihe aus dem Isolierstoff verschwunden sind. Eine merkliche Rückdiffusion der Ladungsträger tritt bei Raumtemperatur nicht einmal im Verlauf von 7 Monaten ein (Abb. 2, Kurve II und III).

Durch die Behandlung mit Wechselstrom und die anschließende Messung mit Gleichstrom in Abhängigkeit von der Temperatur wurde gezeigt, daß die während der Aufnahme der jungfräulichen Kurve eingetretene elektrolytische Reinigung nicht vollkommen durch Wechselstrombehandlung rückgängig gemacht werden kann. Da jedoch die nach der Beanspruchung mit Wechselspannung aufgenommene Gleichstromkurve wieder eine Schleife beschreibt, kann die Veränderung durch die erste Gleichstrommessung in einen reversiblen und einen irreversiblen Anteil zerlegt werden.

Zum Verständnis der mit Platin-, Nickel- und Silberelektroden sich ergebenden Kurven werden noch einmal Arbeiten aus der Literatur herangezogen.

Es ist bekannt, daß die Silbersalze zu den besten festen Ionenleitern (30) gehören. Ferner ist es Heydweiller und Kopfermann (12) gelungen, *Ag*-Ionen aus einer Nitratschmelze in Glas einzuführen. Eine Einführung von Platin gelang nicht. Es wurde von Warburg (32) berechnet und von Güntherschulze (8) und Quittner (20) nachgewiesen, daß bei Glas der Ersatz von Natriumionen durch Silberionen eine Erhöhung der Leitfähigkeit um den Faktor 1,5 zur Folge hat. Dabei stellte Güntherschulze fest, daß der Austausch eines *Na*-Ions immer nur gegen ein *Ag*-Ion erfolgen kann. Bei Übertragung dieser Erkenntnisse auf die Ergebnisse der Untersuchungen von Porzellan ergibt sich das folgende Bild.

Platinelektroden geben kaum Ionen an das Porzellan ab. Da sich die mit Nickel- und Platinelektroden erhaltenen Kurven im wesentlichen decken, dringt auch Nickel elektrolytisch in Porzellan praktisch nicht ein.

Dagegen ist der schleifenlose Verlauf der Silberkurve so zu erklären, daß während der Messung an Stelle der auswandernden Alkaliionen eine gleiche Anzahl Silberionen von der

Anode abgegeben wird. Solange ein genügender Vorrat von Silber auf der Anode zur Verfügung steht, kann also keine Verarmung des Porzellans an beweglichen Ionen eintreten. Die Anzahl der Ladungsträger bleibt während einer Meßreihe annähernd konstant und die Widerstands-Temperaturkennlinien verlaufen in der gewählten Darstellungsweise ungefähr geradlinig (Abb. 6, Kurve III). Sie entsprechen damit der von Rasch und Hinrichsen (21) für die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes aufgestellten Beziehung

$$\log W = \frac{\nu}{T} + C$$

Darin bedeuten W den spezifischen elektrischen Widerstand, T die absolute Temperatur, ν und C Konstanten. Diese Gleichung wurde unter der Voraussetzung der Erhaltung der Ladungsträger abgeleitet.

Da die Beweglichkeit der Alkaliionen geringer ist als die der Silberionen, wird der Isolationswiderstand durch die eindringenden Silberionen erniedrigt.

Zum Schluß sollen einige Beobachtungen erwähnt werden, die einen Ausblick auf weitere Probleme der Stromleitung in Porzellan geben.

In der Abb. 5 ist die Kurve III für den Wechselstromwiderstand eingezeichnet, die unter Verwendung von Nickelelektroden im Anschluß an die Gleichstromuntersuchung erhalten wurde. Ein Vergleich der Kurven I und V der Abb. 4 mit den Kurven I und III der Abb. 5 zeigt, daß die Unterschiede zwischen den mit Wechselspannung und den mit Gleichspannung gemessenen Widerstandswerten sehr verschieden sein können, je nachdem das Material in der Gleichstrom-Temperaturkurve eine Schleife zeigt oder nicht. So verhalten sich bei 600° die Widerstandswerte der Abb. 4 bei Gleich- und Wechselspannung wie 100:1, die der Abb. 5 dagegen nur wie 2:1.

Bei Aufbringung neuer Belegungen und abermaliger Messung derselben Probekörper wurde wiederum eine Schleifenbildung beobachtet. Diese Schleifenbildung kann in Zusammenhang gebracht werden mit Ergebnissen von Tegetmeier und Warburg (29) an Quarz und Güntherschulze (7) an Glas, welche besagen, daß die elektrolytische Reinigung auf eine außerordentlich dünne Schicht an der Anode begrenzt ist, nach deren Entfernung der Isolierstoff wieder eine hohe Leitfähigkeit erhält.

Meßtechnik

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß der Vergleich verschiedener Porzellansorten nur nach Festlegung eines bestimmten Meßverfahrens, das den neu gewonnenen Erkenntnissen Rechnung trägt, möglich ist.

Die elektrolytische Leitfähigkeit bewirkt, daß die Aufnahme des Isolationswiderstandes unter Erhaltung der Anzahl und der Art der Ladungsträger mit Gleichspannung nach Verfahren, die eine Extrapolation auf den Isolationsstrom im Augenblick des Anlegens der Spannung ermöglichen (24), sehr schwierig ist. Läßt man den Ersatz der im Porzellan vorhandenen wanderungsfähigen Ionen durch eine gleiche Anzahl der gleichen Ionenart zu, so wäre es möglich, die Widerstands-Temperaturkurve des Porzellans unter Erhaltung der Anzahl der leitfähigen Ionen auch bei Gleichspannung zu messen. Wegen der Notwendigkeit einer chemischen Analyse der elektrolytischen Abscheidungsprodukte und der Bestimmung der Beweglichkeiten erscheint dieses Verfahren für die Praxis ungeeignet. Die Messung zwischen Silberelektroden ist nicht zu empfehlen, da durch Einführung der leichtbeweglichen Silberionen die dem Werkstoffe eigene Leitfähigkeit um einen unsicheren Faktor verändert wird. Als Elektrodenmaterialien, die den Isolierstoff nicht beeinflussen und einen guten Kontakt gewährleisten, ist aufgebranntes Platin und aufgespritztes Nickel zu verwenden.

Da festgestellt wurde, daß der Widerstand mit der Zeit des Stromdurchganges anwächst, ist die Ablesung des Isolationsstromes stets 60 Sekunden nach Anlegen der Meßspannung an die Elektroden vorzunehmen. Nach dieser Zeit ist der Strom hinreichend unveränderlich. Ferner muß die zunächst willkürlich wählbare Polung der Meßspannung während der ganzen Meßreihe beibehalten werden, und zwar ist zweckmäßig der positive Pol der Batterie zu erden.

Grundsätzlich ist zu entscheiden, ob die jungfräuliche, die bei fallenden Temperaturen gemessene oder beide Kurven zur Entnahme der Werte für den spezifischen Widerstand herangezogen werden sollen.

Die jungfräuliche Kurve ist vollkommen zufällig durch die während der Messungen geflossene Elektrizitätsmenge bestimmt. Sie ist deshalb zum Vergleich verschiedener Porzellansorten nicht geeignet. Wenn in der Abb. 6 diese Kurven für verschiedene unvorbeanspruchte Probekörper trotzdem im wesentlichen in Übereinstimmung sind, so ist dies lediglich auf die im Laufe der zahlreichen Versuche gewonnene Prüfpraxis und damit verbunden auf die genaue Einhaltung der Erwärmungsgeschwindigkeit des Ofens und der zeitlichen Folge der Messungen zurückzuführen.

Die bei fallenden Temperaturen festgestellten Widerstände sind als die Werte des „Dauer-

widerstandes", der unabhängig von der Vorbehandlung sich stets einstellt, anzusehen. Ein Dauerversuch erläutert dies besonders anschaulich. Ein neuer, feuerplatinierter Prüfkörper der untersuchten Porzellansorte V wurde bei 500° einer Dauerbeanspruchung mit 100 V Gleichspannung ausgesetzt. Dabei wurde die Spannung erst nach Erreichen dieser Temperatur angelegt. Der zeitliche Verlauf des spezifischen Widerstandes ist in Abb. 9 wiedergegeben.

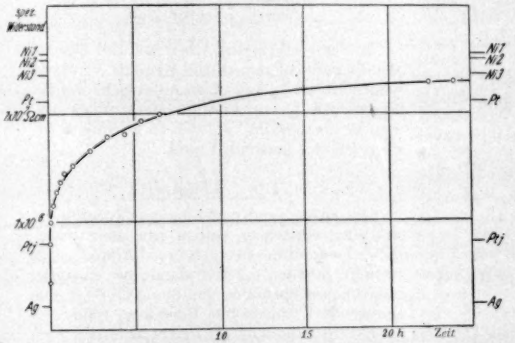


Abb. 9. Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von der Dauer der Belastung (Werkstoff V).

Die Kurve zeigt kurz nach Anlegen der Meßspannung ein sehr schnelles Anwachsen der Widerstandswerte und die allmähliche Annäherung an einen Endwert. Eine ähnliche Widerstandsänderung muß jeder Porzellankörper bei erstmaliger Gleichspannungsbelastung zwischen Elektroden durchmachen, die keine Ionen nachzuliefern vermögen. Der Endwert des Isolationswiderstandes in Abb. 9 stellt also den Wert des in der Praxis zwischen geeigneten Elektroden sich automatisch einstellenden Dauerwiderstandes dar. Zum Vergleich wurden an derselben Sorte die bei 500° unter verschiedenen Versuchsbedingungen gemessenen Werte des Isolationswiderstandes auf der Ordinatenachse eingezeichnet. Es ergibt sich, daß der mit Silberelektroden gemessene Wert „*Ag*" unterhalb des ersten Meßpunktes der Widerstands-Zeitkurve liegt. Ferner ist ersichtlich, daß der auf der jungfräulichen Kurve zwischen Platinelektroden gemessene Wert „*Ptj*" wegen der unterhalb 500° bereits begonnenen elektrolytischen Reinigung höher liegt als der nach 15 sec bei 500° gemessene Wert des ungereinigten Materials.

Der bei Dauerbeanspruchung gefundene Endwert liegt indessen zwischen den mit Nickel- („*Ni*$_1$, *Ni*$_2$, *Ni*$_3$") und Platinelektroden („*Pt*") bei fallenden Temperaturen gemessenen spezifischen Widerstandswerten, so daß auch dieser Versuch zeigt, daß die bei der Abkühlung der Probekörper erhaltene Widerstandskurve die Abhängigkeit des Gleichstromdauerwiderstandes von der Temperatur darstellt. Während des Durchlaufens der Widerstands-Temperaturkurve tritt somit derselbe Grad der elektrolytischen Reinigung auf, der während des Dauerversuchs bei 500° erst nach längerer Beanspruchungsdauer erreicht werden kann. Erfahrungsgemäß ist die Lage der bei fallenden Temperaturen gemessenen Kurve nicht vollkommen unabhängig von der während der Messung erreichten Höchsttemperatur. Dies mag damit zusammenhängen, daß bei höheren Temperaturen außer den leicht beweglichen auch noch andere Bestandteile des Porzellans in größeren Mengen nach der Kathode wandern, so daß die elektrolytische Reinigung nach Behandlung bis 900° weiter fortgeschritten ist als nach einer Messung bis 600°. Die Werte der Dauerisolationswiderstände sind also untereinander nur vergleichbar, wenn die während der Meßreihen erreichten Maximaltemperaturen annähernd übereinstimmen.

Das Ziel dieser Arbeit war, den Gleichstromwiderstand der keramischen Werkstoffe näher zu untersuchen. Der teilweise starke Unterschied der bei Wechsel- und Gleichstrom gemessenen Widerstände verbietet die unmittelbare Anwendbarkeit der mit Gleichspannung gemessenen spezifischen Widerstandswerte in Wechselstromkreisen. Die spezifischen Gleichstromwiderstände können also nur zum Vergleich des Isolationsvermögens der Isolierstoffe, zur Überwachung der Fabrikation und zur Berechnung der in der Praxis bei Gleichspannung auftretenden Isolationsströme herangezogen werden. Da eine einfache Umrechnung auf die Verhältnisse bei Wechselspannung wegen des unterschiedlichen Verhaltens der verschiedenen Gruppen von keramischen Werkstoffen nicht möglich erscheint, ist neben dem Widerstandswert bei Gleichspannung auch noch der Wert bei Wechselspannung von Bedeutung, um dem Konstrukteur in allen Fällen geeignete Unterlagen zu geben. Eine Untersuchung keramischer Werkstoffe mit Wechselspannung ist daher geplant.

Für die Untersuchung wurden der Reichsanstalt von der Staatlichen Porzellan-Manufaktur Berlin und der Hermsdorf-Schomburg-Isolatoren-Gesellschaft Prüfkörper zur Verfügung gestellt. Ferner wurde es durch die Mitarbeit der Firma Hermsdorf-Schomburg-Isolatoren-Gesellschaft möglich, Vergleichsmessungen in Hermsdorf auszuführen. Beiden Firmen sei an dieser Stelle gedankt.

Literaturverzeichnis

1) I. Beckenkamp, Zeitschr. f. Krist. **15**, 511, 1889.
2) H. L. Curtis, Bull. Bur. Stand. **11**, 361, 1914.
3) W. Dietrich, Physik. Zeitschr. **11**, 187, 1910.
4) W. Eitel in R. Vieweg, Elektrotechnische Isolierstoffe, Berlin 1937.
5) M. G. Foussereau, Ann. chim. phys. (6) **5**, 317, 1885.
6) H. M. Goodwin und R. D. Mailey, Phys. Rev. **23**, 22, 1906.
7) A. Güntherschulze, Ann. d. Phys. **37**, 435, 1912.
8) A. Güntherschulze, Ann. d. Phys. **40**, 335, 1913.
9) F. Haber, Ann. d. Phys. **26**, 927, 1908.
10) F. Haber, A. Rieff und P. Vogt, Zeitschr. f. anorg. Chem. **57**, 154, 1908.
11) H. Handrek, Zeitschr. d. Ver. d. Ing. **71**, 1553, 1927.
12) A. Heydweiller und F. Kopfermann, Ann. d. Phys. **32**, 739, 1910.
13) M. Kassel, Zeitschr. f. Phys. **90**, 287, 1934.
14) H. P. Kiehl, Physics **5**, 363, 370, 1934.
15) H. R. Kiehl, Physics **7**, 20, 1936.
16) W. Nernst und H. Reynolds, Gött. Nachr. 328, 1900.
17) H. Passavant, Elektrotechn. Zeitschr. **33**, 450, 1912.
18) M. Pirani und E. Lax, Zeitschr. f. techn. Phys. **3**, 232, 1922.
19) M. Pirani und W. v. Siemens, Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 969, 1909.
20) F. Quittner, Ann. d. Phys. **85**, 745, 1928.
21) E. Rasch und F. W. Hinrichsen, Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 41, 1908.
22) P. Selenyi, Ann. d. Phys. **84**, 111, 1927.
23) P. Selenyi, Ann. d. Phys. **85**, 643, 1928.
24) N. Semenoff und A. Walther, Die physikalischen Grundlagen der elektrischen Festigkeitslehre, Berlin 1928.
25) F. Singer, Die Keramik im Dienste von Industrie und Volkswirtschaft, Braunschweig 1923.
26) F. Singer, Keram. Rundsch. **37**, 236, 1929.
27) F. Singer und E. Rosenthal, Ber. d. Ker. Ges. **1**, Nr. 3, 1920.
28) F. Tegetmeier, Wied. Ann. **41**, 18, 1890.
29) F. Tegetmeier und E. Warburg, Ann. d. Phys. u. Chem. **32**, 442, 1887.
30) C. Tubandt, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XII, S. 381, 1932.
31) E. Warburg, Ann. d. Phys. u. Chem. **21**, 622, 1884.
32) E. Warburg, Ann. d. Phys. **40**, 327, 1913.
33) E. Warburg und F. Tegetmeier, Wied. Ann. **35**, 455, 1888.
34) W. Weicker, E. Kunstmann und W. Demuth, Elektrotechn. Zeitschr. **56**, 915, 1935.
35) W. Weicker, Elektrotechn. Zeitschr. 56, 937, 1935.
36) Tätigkeitsbericht der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **32**, 158, 1912.

Berlin-Charlottenburg, Januar 1938.

(Eingegangen 15. Januar 1938)

Messung von Ionenstrahlen mit dem Bolometer

Von E. Leimberger

In der vorliegenden Arbeit soll die Eignung des Vakuumbolometers zur Messung von langsamen Korpuskularstrahlen untersucht werden. Es werden hierzu Lithiumionenstrahlen verwendet, da diese im Vergleich zu neutralen Teilchen leichter herstellbar sind.

1. Die Ionenquelle

Die zu verwendende Ionenquelle sollte bei möglichst einfachem Aufbau eine Ionenstromdichte von etwa 10^{-7} bis 10^{-6} Amp/cm² für mehrere Stunden ergeben, damit bei einer Beschleunigungsspannung von etwa 500 Volt eine genügende Leistung aufs Bolometer trifft.

Es wurde deshalb als Ionenquelle eine Versuchsanordnung gewählt, die in ihrem inneren Aufbau auf die Protonen- und Lithiumionenquelle von Dempster[1]) zurückgreift. Die Eigenschaften dieser von Dempster angegebenen Methode, insbesondere die Entstehungsbedingungen der Protonen, sind von C. Ramsauer und Mitarbeitern[2]) näher untersucht worden. Die Methode ist kurz folgende:

Die von einem glühenden Wolframdraht emittierten Elektronen treffen mit etwa 50 eV Energie auf eine kalte Lithiumanode und lösen dort Protonen und Lithiumionen aus. Diese Protonen und *Li*-Ionen werden in Richtung des Wolframdrahtes, der Kathode, beschleunigt und, nachdem sie die Kathode passiert haben, im Felde eines Elektromagneten ihrer Masse nach getrennt. Protonen- wie Lithiumionenstromdichte, gemessen hinter den Magnetblenden, beträgt bei einigen 100 Volt Beschleunigungsspannungen 10^{-10} bis 10^{-9} Amp/cm². Eine wesentliche Steigerung der Protonenstromstärke für längere Versuchszeiten läßt sich durch eine verstärkte Beschießung der Anode mit Elektronen nicht erreichen, da sich die Protonenquelle bald erschöpft.

1) A. J. Dempster, Proc. Nat. Acad. Sci. **11**, 552, 1926; **12**, 96, 1926.
2) C. Ramsauer, R. Kollath und D. Lilienthal, Ann. d. Phys. **8**, 702, 1931.

Aus diesem Grunde wurde auf die Verwendung der Protonen zur Beschießung des Bolometers von Anfang an verzichtet und lediglich eine Verstärkung des *Li*-Ionenstromes angestrebt. Die gewünschte *Li*-Ionenstromdichte wurde erreicht durch eine wesentliche Erhöhung des Elektronenstromes auf die *Li*-Anode und durch den Wegfall der magnetischen Massenablenkung.

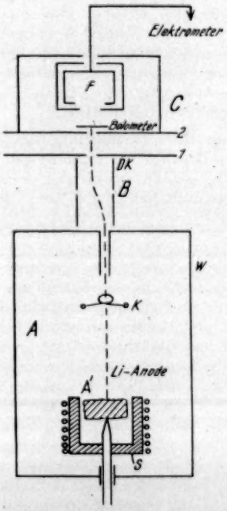


Fig. 1. Die Versuchsanordnung.
A = Ionenquelle. *B* = Ablenkraum. *C* = Meßraum.

Fig. 1 zeigt die Versuchsanordnung. Wie bei Dempster treffen die von dem glühenden Wolframdraht emittierten Elektronen auf die *Li*-Anode *A'*. Zwischen *K* und *A'* liegt eine Potentialdifferenz von etwa 150 Volt. Die auf die *Li*-Anode auftreffenden Elektronen lösen *Li*-Ionen aus, die in Richtung des Wolframdrahtes *K* beschleunigt werden und schließlich durch eine Düse aus dem Raum *A* in den Ablenkraum *B* gelangen. Diese Düse, mit einem Durchmesser von 1,5 mm und 10 mm Länge, bewirkt zwischen dem Erzeugungsraum *A* und den Meßräumen *B* und *C* eine Druckdifferenz, die genügt, um in den Räumen *B* und *C* ein Vakuum von einigen 10^{-5} mm *Hg* aufrechtzuerhalten. Der Anodenteil der Anordnung besteht aus einem hartgebrannten Specksteinbecher *S*. Der Becher selbst ist auf einen Stahldorn aufgeschraubt, der mit dem angespießten Lithiumstück zusammen die Anode des Glühkathodensystems bildet.

Vorversuche hatten ergeben, daß ein „Anheizen" des Lithiums durch die vom Glühdraht *K* abgegebene Strahlungsenergie die *Li*-Ionenemission günstig beeinflußt. Deshalb wurde die Außenseite des Bechers mit einer elektrischen Heizung von 12 Windungen 0,2 mm Chromnickeldraht versehen.

Der aus der Düse des Kastens *W* austretende Ionenstrahl enthält neben neutralen *Li*-Atomen einen ausgedehnten Geschwindigkeitsbereich. Seine Homogenisierung und Säuberung geschieht durch einen Doppelkondensator (Plattenhöhe 2 · 8 mm, Abstand der Platten 8 mm), dessen Plattenpaare kreuzweise leitend miteinander verbunden sind[1]). Er verschiebt den Ionenstrahl um 1 bis 2 mm parallel zu seiner früheren Richtung. Dabei variieren wir die an den Platten angelegte Spannung so, daß im Auffangkäfig *F* ein Maximum an Ionen eintrifft. Diese geringe Verschiebung bewirkt außerdem noch, daß die vom Glühdraht *K* stammende Licht- und Wärmestrahlung abgedeckt wird und nicht aufs Bolometer gelangen kann. Der so in bezug auf seine Geschwindigkeit homogenisierte Ionenstrahl wird zwischen den Blenden *1* und *2* nachbeschleunigt und tritt dann in den Meßraum *C*. Die Nachbeschleunigung erstreckt sich auf Spannungen von 250 bis 1500 Volt. Unmittelbar hiner der Blende *2*, einer kreisförmigen Lochblende von 0,7 mm Durchmesser, befindet sich parallel zur Blendenebene drehbar angeordnet das Bolometer. Mittels einer Mikrometerschraube kann es von außen in den Ionenstrahl nach Belieben eingedreht werden. Bei herausgedrehtem Bolometer kann in dem mit einem Wulfschen Einfadenelektrometer verbundenen Faradaykäfig zur Eichung des Bolometers die Größe des Ionenstromes gemessen werden.

2. Das Bolometer und seine Schaltung

Das für die Messungen verwendete Bolometer wurde aus einem Wollastondraht von 150 μ Manteldicke und einem Seelendurchmesser von 15 μ hergestellt. Nach 1- bis 2maligem Walzen entstand ein Bändchen, dessen eingeschlossene Platinseele ein etwa 30 bis 40 μ breites Band von etwa 1 μ Dicke war. Dieses Wollastonband wird auf einen Träger aufgelötet und der Silbermantel mit heißer 1,11prozentiger Salpetersäure abgelöst. Das Ablösen des Silbermantels geschieht am leichtesten, indem man mit einem Glasstab einen Salpetersäuretropfen am Bändchen entlang führt. Die auf diese Weise

1) O. Beeck, Ann. d. Phys. **19**, 121, 1934.

hergestellten Hochvakuumbolometer ergeben im allgemeinen eine Empfindlichkeit von 10^{-8} bis 10^{-9} cal/Skt. · sec bei günstigster Dimensionierung der Brückenwiderstände und bei Verwendung eines Zeißschen Schleifengalvanometers als Nullinstrument (empfindlichste Einstellung).

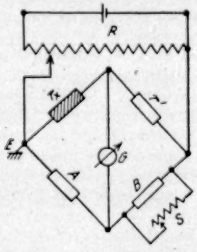


Fig. 2. Die Bolometerschaltung.

Geschaltet[1]) ist das Bolometer als temperaturempfindlicher Widerstand in der Wheatestoneschen Brücke. In der Schaltskizze 2 bedeutet r_x das von den Ionen beschossene Bolometerband, r' ein zweites Bolometerbändchen, auf gleiche Weise hergestellt wie r_x und von möglichst gleichem Ohmschen Widerstand. r_x und r' sind zusammen auf einen Träger montiert. Man erreicht damit, daß eventuelle geringe Druckschwankungen im Bolometerraum weitgehendst kompensiert werden. A und B sind Präzisionswiderstände, deren jeder etwa 10 Ohm beträgt. Zur genauen Abgleichung der Brücke auf Stromlosigkeit im Brückenzweig ist dem Widerstand B noch ein hochohmiger veränderlicher Widerstand S parallel geschaltet. Die Brückenspannung wird über R — einem niederohmigen Spannungsteiler — aus einem 2-Voltakku entnommen.

Es ist noch zu bemerken, daß die durch die Strahlwirkung hervorgerufene Widerstandserhöhung des Bolometers nicht nach der Nullmethode gemessen, sondern den Galvanometerausschlägen proportional angenommen wurde.

3. Das Bolometer im Ionenstrahl.

Ist N die Anzahl der in einer bestimmten Zeit t aufs Bolometer auftreffenden Ionen, m ihre Masse und v ihre Geschwindigkeit, so ist die abgegebene Leistung, wenn die gesamte kinetische Energie beim Aufprall umgesetzt wird,

$$L = \frac{1}{t} \cdot N \cdot \frac{m \cdot v^2}{2},$$

oder da

$$e \cdot U = \frac{1}{2} m v^2$$

und

$$\frac{N \cdot e}{t} = i$$

$$\boldsymbol{L = i \cdot U.}$$

Diese pro Zeiteinheit auftreffende Energie des Ionenstrahls wird nicht vollständig an das Bolometer abgegeben werden. Das Übertragungsverhältnis — in der Literatur gelegentlich auch als Akkommodationskoeffizient bezeichnet — kann von den beiden Leistungsgrößen Strom und Spannung abhängig sein. Deshalb wurden zwei Versuchsgruppen durchgeführt:

1. Bei konstanter Beschleunigungsspannung U der Ionen wurde der Ionenstrom verändert.
2. Bei konstantem Ionenstrom wurde die Beschleunigungsspannung U verändert.

Bei allen vorliegenden Versuchsreihen hatte der Ionenstrahl einen Durchmesser von 0,7 mm, das Bolometer dagegen nur eine Breite von 30 μ. Die Leistungsabgabe des Strahls ans Bolometer wurde nun so gemessen, daß das Bolometerbändchen mittels einer außerhalb der Vakuumapparatur angebrachten Dreheinrichtung in kleinen Abschnitten durch den Strahl gedreht wurde. Man tastet so den ganzen Strahlquerschnitt ab. Trägt man dann in einem Diagramm als Abszisse die Stellung des Bolometers im Ionenstrahl (ablesbar an der Trommel der Dreheinrichtung) und als Ordinate den bei der jeweiligen Bolometerstellung erhaltenen Ausschlag des Brückengalvanomters auf, so erhält man beim Durchdrehen des Bolometers eine glockenförmige Kurve (vgl. Fig. 3), da die Ionendichte über den Querschnitt nicht konstant ist. Die Fläche der Glockenkurve dient als Maß für die vom Bolometer aufgenommene Leistung. Die maximalen Amplituden als Maß für die auf

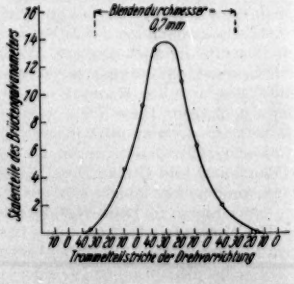


Fig. 3. Querschnittskurve eines Ionenstrahls.

1) K. H. Reiß, Ztschr. f. Phys. **93**, 411, 1935.

das Bolometer treffende Leistung anzusehen, bewährte sich in den Versuchsreihen mit veränderlicher Spannung nicht, wie Fig. 4 zeigt. Hier sind

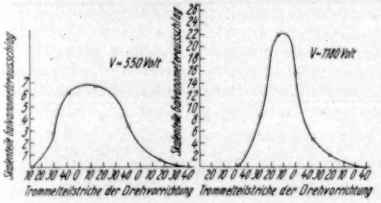


Fig. 4. Strukturänderung des Ionenstrahls.

zwei Querschnittskurven gegenüber gestellt, die bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen aufgenommen wurden. Infolge der mit der Spannungsänderung einhergehenden Änderung der ionenoptischen Verhältnisse macht sich z. B. bei 1180 Volt eine Strahlkontraktion bemerkbar.

Es werden zunächst Messungen bei veränderlichem Ionenstrom und bei konstanter Beschleunigungsspannung der Ionen ausgeführt.

Zwischen Blende *1* und *2* liegt die konstante Beschleunigungsspannung von 1100 Volt. Durch Veränderung der Anodenspannung AK wird der Ionenstrom, gemessen in F, beliebig verändert. Für jede Ionenstromstärke wird die Bolometerkurve aufgenommen und ihr Flächeninhalt graphisch ermittelt. Im Diagramm 5 sind diese Flächenwerte als Ordinaten, die jeweilige Ionenstrahlleistung $L\,(U \cdot i)_{U=\text{const}}$ als Abszissen aufgetragen. Aus dem linearen Verlauf der Meßpunkte geht hervor, daß die Leistungsaufnahme $\frac{1}{2} N m v^2$ des Bolometers bei konstanter Geschwindigkeit der Teilchen proportional der Anzahl der auftreffenden Teilchen ist.

Versuchsweise sind im Diagramm 6 anstatt der Flächenwerte der Bolometerkurven deren maximale Amplituden (Einstellung in die Strahlmitte) aufgetragen. Auch diese Meßpunkte liegen auf einer Geraden.

Bei gleichen Blendenverhältnissen werden die Aufnahmen der Kurven bei veränderlicher Spannung und konstantem Ionenstrom vorgenommen.

Zwischen Blende *1* und *2* variiert die Beschleunigungsspannung U von 250 bis 1500 Volt, abgestuft um etwa 50 Volt. Es wird dabei während der Versuchsdauer der Ionenstrom weitgehendst konstant gehalten. Wie oben werden wieder bei den einzelnen Spannungen die Strahlquerschnittskurven aufgenommen und ihr Flächeninhalt in cm² als Ordinaten für den jeweiligen Leistungswert $L\,(U \cdot i)_{i=\text{const}}$ aufgetragen. Wir erhalten so das Meßdiagramm 7. Die Flächenwerte wachsen mit den Ionengeschwindigkeiten bis etwa 1200 Volt linear an. Bei Spannungen über 1200 Volt dagegen wurde in der Regel immer beobachtet, daß die Flächen der Querschnittskurven nicht mehr proportional den Beschleunigungsspannungen zunahmen. Nach den vorliegenden Messungen ist anzunehmen, daß die Ionen ab einer gewissen Geschwindigkeit – im vorliegenden Fall der *Li*-Ionen bei Beschleunigungsspannungen von etwa 1200 Volt an – nur mehr einen geringeren Betrag ihrer kinetischen Energie abgeben. Dies stimmt mit den Beobachtungen überein, daß mit zunehmender Beschleunigungsspannung die Zahl der an einer Metallfläche reflektierten Protonen zunimmt[1].

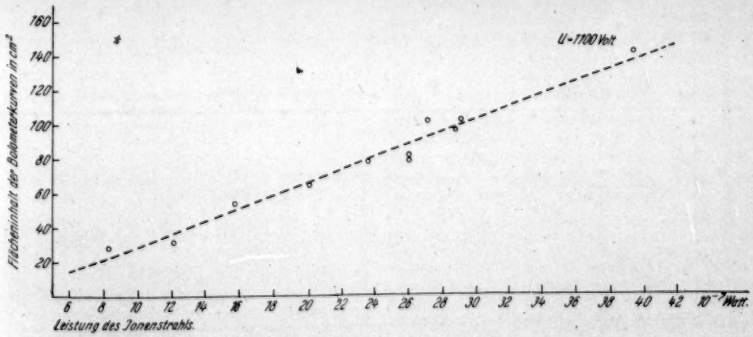


Fig. 5. Flächeninhalt der Strahlenquerschnittskurven bei veränderlichem Ionenstrom und konstanter Beschleunigungsspannung.

1) C. Ramsauer und R. Kollath, Ann. d. Phys. **16**, 560, 1933.

Die Empfindlichkeit des Bolometeraggregats sei gegeben durch die aufs Bolometer auftreffende Leistung in Watt, die im Brückengalvanometer einen Ausschlag von 1 Skalenteil verursacht. Wenn wir annehmen, daß bei den niederen Beschleunigungsspannungen die gesamte elektrische Energie, die aufs Bolometer trifft, in Wärme umgesetzt wird, so können wir aus der Fläche der Bolometerkurve, der Breite des Bolometerbandes und dem im Auffänger gemessenen Ionenstrom die Empfindlichkeit des Bolometers ausrechnen.

Den vorliegenden Fall der Kreisblende soll Fig. 8 veranschaulichen. Die Ionenstromdichte ist über den Strahlquerschnitt hin nicht konstant; $i(x)$ gibt die lineare Stromverteilung längs der Drehrichtung x wieder und i_{B_x} sei der bei der Stellung x aufs Bolometerband von der Breite b treffende Ionenstrom. Dann ist die Empfindlichkeit gegeben durch die Gleichung

$$\alpha \cdot A(x) = U \cdot i_B$$

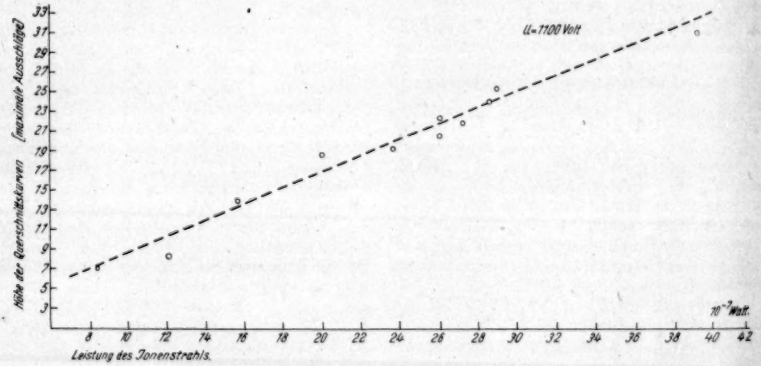


Fig. 6. Maximale Amplituden der Strahlquerschnittskurven bei veränderlichem Ionenstrom und konstanter Beschleunigungsspannung.

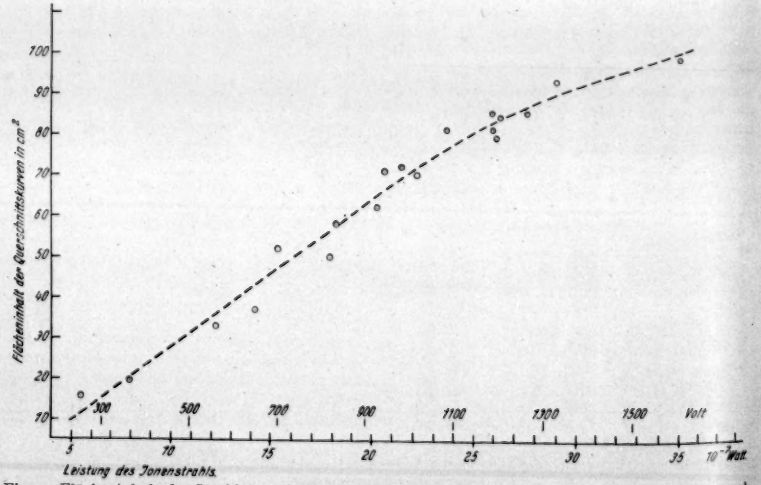


Fig. 7. Flächeninhalt der Strahlquerschnittskurven bei veränderlicher Beschleunigungsspannung und konstantem Ionenstrom.

und da

$$i_{B_a} = b\,i(x)$$

$$a \cdot \int_{-a}^{+a} A(x)\,dx = U \cdot b \int_{-a}^{+a} i(x)\,dx\,.$$

Nun ist $\int_{-a}^{+a} i(x)\,dx = i_E$, wobei i_E der im Elektrometer eintreffende gesamte Ionenstrom ist. Die Empfindlichkeit errechnet sich somit aus

$$\alpha = \frac{U \cdot i_E \cdot b}{\int_{-a}^{+a} A(x)\,dx} \left[\frac{\text{Watt}}{\text{Skt}}\right].$$

Um $\int_{-a}^{+a} A(x)\,dx$ zahlenmäßig zu bestimmen, wird die Fläche der Bolometerkurve planimetrisch ermittelt und in Flächeneinheiten mit den Einheitsseiten [Skalenteile] und [mm] (schraffiertes Rechteck in Fig. 8) umgerechnet.

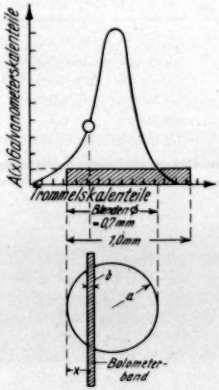


Fig. 8. Zur Ermittlung der Bolometerempfindlichkeit im Fall der kreisförmigen Blende. (Blendendurchmesser $a = 0{,}7$ mm, Bolometerbandbreite $b = 0{,}032$ mm.)

Aus den experimentellen Daten errechnete sich als Mittelwert eine Empfindlichkeit

$$\alpha = (1{,}3 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-8}\ \frac{\text{Watt}}{\text{Skt}}\,.$$

Es sei noch erwähnt, daß auch mit der Hefnerkerze eine Eichung eines Bolometers vorgenommen wurde, das auf gleiche Weise hergestellt worden war und die gleichen Abmessungen hatte. Sie brachte eine Übereinstimmung von 30 Proz. mit dem elektrometrisch gefundenen Wert.

Das Vakuumbolometer und Vakuumthermoelement sind der vorliegenden Literatur nach in bezug auf ihre Empfindlichkeit weitgehendst als gleichwertig anzusprechen. Die bei günstigster Dimensionierung noch meßbaren Energiebeträge liegen bei beiden Strahlungsempfängern zwischen 10^{-9} bis 10^{-8} Watt · sec[1]). Erfordern dagegen die Versuche einen Strahlungsempfänger mit kleiner Auffangfläche, so wird das Bolometer wegen seiner leichteren Herstellung aus dem Wollastonband dem Thermoelement vorzuziehen sein.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß das Vakuumbolometer zur Messung der kinetischen Energie von langsamen Korpuskularstrahlen geeignet ist. Die ans Bolometer abgegebenen Energiebeträge sind – im Falle der verwendeten *Li*-Ionen – proportional der Anzahl der pro Zeiteinheit auftreffenden Teilchen. Bei veränderlicher Beschleunigungsspannung und konstant gehaltenem Ionenstrom gibt das Bolometer Energieänderungen des Strahls bis zu Beschleunigungsspannungen von etwa 1200 Volt proportional wieder.

Mit Hilfe einer Strommessung wird das Bolometer geeicht; seine Empfindlichkeit beträgt

$$(1{,}3 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-8} \left[\frac{\text{Watt}}{\text{Skt}}\right].$$

Die Eignung des Bolometers zur Messung von Ionenstrahlen berechtigt zu der Annahme, daß auch mit gleicher Empfindlichkeit die Messung der Intensität und Geschwindigkeit von neutralen Korpuskularstrahlen mit dem Bolometer möglich ist.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Dr. H. Raether, zur Zeit in Jena, im Elektrophysikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule München als Diplomarbeit durchgeführt. Herrn Prof. Dr.-Ing. W. O. Schumann bin ich für seine stete Unterstützung zu großem Dank verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich vielmals für die Bereitstellung der Hilfsmittel zu dieser Untersuchung. Ferner sei es mir auch an dieser Stelle nochmals gestattet, Herrn Dr. Raether für seine fördernden Ratschläge meinen besten Dank auszusprechen.

1) W. J. H. Moll und H. C. Burger, Ztschr. f. Phys. **32**, 575, 1925. – G. Leimbach, Ann. d. Phys. **33**, 310, 1910. – H. Rubens, Wiedem. Ann. d. Phys. **45**, 238, 1892. – W. Voege, Physik. Ztschr. **21**, 288, 1920. – O. Beeck, Ann. d. Phys. **19**, 121, 1934. – H. Theissing, Physik. Zeitschr. **38**, 557, 1937.

München, Elektrophysikalisches Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 1. Oktober 1937)

Elektrischer Kerreffekt und Ordnungszustand in flüssiger und gasförmiger Kohlensäure

Von L. H. Borchert[1])

Einleitung

Die Frage nach dem molekularen Aufbau der Flüssigkeit ist erst in den letzten Jahren aufgeworfen und ihre Lösung von den verschiedensten Seiten in Angriff genommen worden. Während wir für Kristalle den Begriff des Gitters mit festgelegten Abständen der einzelnen Moleküle untereinander und für Gase das Bild von wahllos durcheinander fliegenden Teilchen hatten, bestanden für Flüssigkeiten nur unklare, meist sogar falsche Vorstellungen. Die Möglichkeit, Gase durch stetige Druckvermehrung zu verflüssigen, sprach dafür, daß der flüssige Zustand dem gasförmigen nahe verwandt war. Man versuchte deshalb auch auf verschiedenste Weise, Zustandsgleichungen für Gase und Flüssigkeiten gemeinsam geltend abzuleiten. Hieraus übertrug man die Eigenschaften des Gases, die völlige Unordnung und die freie Beweglichkeit der Moleküle, auf die Flüssigkeit.

Hinweise auf kristalline Eigenschaften der Flüssigkeit sind schon früher von Langmuir (1) gemacht worden, doch fehlten genauere Einzelheiten.

Erst Röntgenuntersuchungen von Debye (2) und seinen Schülern, Stewart (3)und Prins (4) zeigten, daß in Flüssigkeiten eine gewisse Ordnung, ähnlich der in Kristallen, vorhanden sein müsse. Stewart führt hierfür den Begriff des „cybotactic state" ein und stellt ihn sich so vor, daß sich größere Gruppen von Molekülen bilden mit einer gewissen Ordnung im Innern, einer bestimmten Lebensdauer und fließenden Grenzen. Für die Größe einer solchen Gruppe nimmt er etwa 100–1000 Moleküle an. Dazwischen gibt es Gebiete völliger Unordnung.

Untersuchungen vor allem von Debye und Menke (5) deuten darauf hin, daß diese Ordnung zu speziell ist. Sie schließen nämlich aus dem Intensitätsverlauf gestreuter Röntgenstrahlung auf die wahrscheinlichste Dichteverteilung um ein beliebiges Molekül herum und finden, daß bestimmte Abstände und Richtungen bevorzugt werden. Es genügt offenbar zur Erklärung der Ergebnisse die allgemeinere Vorstellung, in der Umgebung eines jeden Moleküls von der Größenordnung weniger Molekülabstände eine kristallähnliche Struktur anzunehmen. An Stelle der Gruppen mit einer gewissen Ordnung wird ein allgemeiner Ordnungszustand der gesamten Flüssigkeit gesetzt. Dieselbe Auffassung folgert Magat (6) aus Beobachtungen des Ramaneffektes.

1) Berliner Dissertation.

Neben diesen Untersuchungen ergaben Messungen des Kerreffektes (7) und der Lichtzerstreuung (8) die Notwendigkeit, ein verschiedenes Bild für ideale Gase und Flüssigkeiten anzunehmen. Stuart (9) hat in diesem Zusammenhang als erster auf die Möglichkeit hingewiesen, aus den Daten des Kerreffektes Aussagen über die Struktur von Flüssigkeiten und über das innere Feld zu gewinnen, und gemeinsam mit Volkmann (10) gezeigt, daß im Gegensatz zur Molekularrefraktion und zur Molekularpolarisation der Kerreffekt und der Depolarisationsgrad des molekular gestreuten Lichtes besonders empfindlich gegen Änderungen der Anisotropie des inneren Feldes bzw. des Ordnungszustandes sind.

Auch aus rein anschaulichen Gründen ist es wahrscheinlich, daß die Moleküle gewisse Vorzugslagen einnehmen müssen. Da im Kristall eine ausgeprägte Ordnung vorhanden ist, so würde beim Auflösen derselben der Raumbedarf der einzelnen Moleküle stark ansteigen und die Dichte sich sprunghaft ändern. Da aber beim Übergang fest – flüssig sich die Dichte auch nichtkugelförmiger Moleküle im allgemeinen nur sehr wenig ändert, steht den Molekülen in der Flüssigkeit nicht so viel Raum zur Verfügung, wie sie ihn bei völlig ungeordneter Verteilung beanspruchen würden.

Neuerdings haben Rehaag und Stuart (11) durch Modellversuche direkt gezeigt, daß von einer bestimmten Dichte ab bei ellipsoidförmigen Teilchen notwendig eine sehr starke gegenseitige Orientierung auftritt.

Der Ordnungszustand wird mit steigender Temperatur abnehmen, weil dann die kinetische Energie der einzelnen Teilchen größer wird und die bevorzugten Lagen mehr stört. Es ist also der vorhandene Ordnungszustand ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem ordnenden Streben der molekularen Wechselwirkungen und dem störenden Temperatureinfluß, dem Bewegungszustand der Moleküle. Über den Bewegungszustand können nur statistische oder ganz allgemeine Aussagen gemacht werden. Nur so viel ist sicher, daß in der Flüssigkeit keine Freiheit der Bewegung, vor allem der Rotation, wie im Gas vorhanden ist.

Zwei Begriffe sind es, die für die Betrachtung der Eigenschaften der Flüssigkeit grundlegend sind:

1. der Ordnungszustand,
2. der Bewegungszustand.

Beide sind eng miteinander verknüpft und in ihrer Größe von den zwischenmolekularen Kräften, der Dichte und der Temperatur bestimmt. Für ein tieferes Verständnis ist daher die Kenntnis der zwischen den Molekülen wirkenden

Kräfte notwendig sowie ihr Zusammenhang mit den für die Moleküle eigenen Konstanten. Hier gilt es jetzt, Klarheit und Einsicht zu schaffen. Besonders lehrreich werden Untersuchungen im Übergang fest – flüssig und gasförmig – flüssig sein, da man dann von bekannter Grundlage aus die jeweiligen Änderungen besser verstehen kann; vor allem aber im Übergang gasförmig – flüssig, weil hier die Änderungen der molekularen Kräfte besonders groß sind. Bei diesen Untersuchungen wird man Methoden anwenden, die dafür sehr empfindlich sind. Es sind dies unter anderem der Kerreffekt, der Depolarisationsgrad und der Ramaneffekt. Der Kerreffekt ist von allen diesen theoretisch am besten zu übersehen; er ist deshalb am ehesten geeignet, um an die Frage nach den molekularen Wechselwirkungen und damit nach der molekularen Struktur der Flüssigkeiten heranzukommen.

Zu diesem Zweck sind die folgenden Kerreffektmessungen an flüssiger und gasförmiger Kohlensäure begonnen worden. Es ist Kohlensäure gewählt worden, weil einmal besonders günstige Meßbedingungen vorliegen, dann aber auch kein Dipolmoment vorhanden ist und die Ergebnisse so dem Verständnis leichter zugänglich sind. Bestehende Messungen an Kohlensäure in Abhängigkeit von der Dichte sind zu ungenau, als daß man daraus eindeutig Schlüsse ziehen könnte.

Meßanordnung

α) Optischer Teil

Zur Messung ist im wesentlichen die von Szivessy (12) angegebene Methode der Absolutmessung angewandt worden.

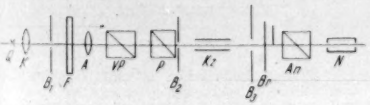


Fig. 1. Meßanordnung

Die Lichtquelle Q wird durch den Kondensor K auf die enge Spaltblende B_1 abgebildet. Von diesem Spalt wird mittels des Achromaten A ein scharfes Bild in der Ebene der Halbschattenplatte des Braceschen Kompensators Br entworfen. Vorher geht das Licht durch das Filter F, die Polarisatoren VP und P, und die Kerrzelle Kz. An ist der Analysator, N ein Beobachtungsfernrohr.

Als Lichtquelle wurde eine Zeiß-Punktlichtlampe verwendet.

Als Filter diente ein einfaches Grünfilter, dessen effektive Wellenlänge aus der Drehung einer Rohrzuckerlösung bekannter Konzentration bestimmt wurde.

Zunächst wurde die Drehung einer Rohrzuckerlösung für die Natrium-D-Linie bestimmt und dann für die zu messende effektive Wellenlänge. Man errechnet λ dann aus (13)

$$\alpha^{\lambda} = \alpha^{D}\left(\frac{0{,}325483}{\lambda^2} + \frac{0{,}00757003}{\lambda^4}\right),$$

wobei α^D bzw. α^λ die Drehung für die D-Linie bzw. λ sind. Die Messung ergab für die Wellenlänge $\lambda = 546\ m\mu$ auf 0,5 Proz. genau.

Die das Druckrohr abschließenden Endglasplatten mußten selbst bei hohen Drucken kleine Doppelbrechungen haben, da sie sonst die Messung der durch den Kerreffekt erzeugten Doppelbrechung verfälschten. Als besonders geeignet haben sich *SF6*-Glasplatten von Schott u. Gen. Jena erwiesen. Sie wurden nach Fig. 2 mit

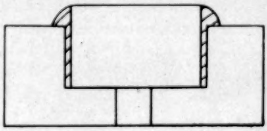


Fig. 2

Rollermasse auf eine plangeschliffene Messingauflagefläche gekittet. Die Verwendung eines elastischen Kittes hat den Vorteil, daß die Glasplatte bei Druckbelastung nur einseitig unter mechanischer Spannung lag; somit war die Gefahr größerer, vielleicht sogar ungleichmäßiger Doppelbrechung umgangen. Die Größe der Doppelbrechung betrug in keinem Falle mehr als 2 Proz. der des Kerreffektes. Um eindeutige Verhältnisse bei der Berechnung der durch den Kerreffekt hervorgerufenen Doppelbrechung zu haben, wurde der Polarisator in das Druckrohr mit eingeschlossen. Bei einer einstündigen Druckbelastung von 60 Atm. bereits wird die Kittschicht üblicher Glan-Thompson-Prismen schadhaft und damit für die Messungen unbrauchbar. Es wurden daher die Kalkspatkeile eines Glan-Prismas in einer mechanischen Fassung so gehaltert, daß das Gas allseitig an die Oberflächen gelangen konnte.

Die polarisierende Wirkung dieses Prismas beruht darauf, daß der außerordentliche Strahl an der Luftschicht total reflektiert wird. Daraus folgt, daß der Brechungsindex der zwischen den Keilen liegenden Schicht eine obere Grenze nicht überschreiten darf; sonst tritt keine Totalreflektion mehr ein, und es wirkt der Polarisator nur wie eine doppelbrechende Platte. In solchen Fällen wird der Vorpolarisator VP außerhalb des Druckrohres mit der Schwingungsrichtung parallel zu P in den Strahlengang gebracht und dadurch das Licht in der Ebene des Polarisators linear polarisiert. Der Strahl tritt dann durch die

Glasplatte ins Rohr ein. Dabei wird das Licht depolarisiert. Die dabei entstehende Komponente des außerordentlichen Strahles geht dann durch die Kerrzelle mit hindurch. Da sich jedoch sämtliche Strahlen in der Ebene der Halbschattenplatte sammeln und der außerordentliche Strahl ein seitlich verschobenes Bild gibt, kann dieses durch die Blende B_3 abgeblendet werden.

Die Blende B_2 diente dazu, das Strahlenbündel so einzuengen, daß kein Licht auf die Kondensatorplatten fiel.

Als Analysator wurde ein gutes Glan-Thompson-Prisma benutzt. Als Kompensator stand ein guter Bracescher Kompensator zur Verfügung.

β) Elektrische Anordnung

Als Spannungsquelle diente eine Wehrsen-Influenzmaschine mit Motorantrieb. Der eine Pol der Maschine war dauernd geerdet, der andere über einen Hochohmwiderstand mit der einen Kondensatorplatte verbunden. Die andere Kondensatorplatte war mit dem Druckrohr verbunden und über dieses geerdet. Um die Spannung möglichst konstant zu halten, waren drei große Leidener Flaschen parallel geschaltet. Die Spannung wurde durch ein geerdetes Spitzensystem reguliert, das einer in den Hochspannungskreis eingeschalteten Platte genähert werden konnte. Die elektrische Durchführung nach dem Druckrohr ist aus Fig. 3 ersichtlich. Durch

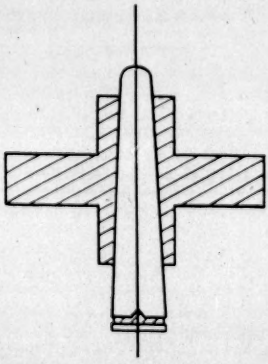


Fig. 3

einen Bernsteinkonus ist ein Messingdraht geführt, der auf der Druckseite durch eine aufgeschraubte Scheibe gehalten wird. Der Konus ist auf den Kegel des Einsatzstückes eingeschliffen. Die Dichtung zwischen Messingdurchführung und Bernstein sowie zwischen Konus und Kegel ist mit Rollermasse ausgeführt. Die Kerrzelle bestand aus vergoldeten Messingplatten, die auf Porzellanisolatoren gehalten wurden. Als Anzeigeinstrument diente ein Hochspannungsvoltmeter für Gleich- und Wechselspannung von Hartmann & Braun, das mit einem Hochspannnungswandler der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht worden ist.

γ) Druckanordnung und Dichtemessung

Die Kohlensäure wurde einer handelsüblichen Stahlflasche entnommen und strömte durch ein Trockenrohr und durch ein Ventil langsam in das Druckrohr ein.

Das Druckrohr bestand aus Messing von 5 mm Wandstärke, 40 mm Innendurchmesser und 300 mm Länge, an dessen beiden Enden Flansche zunächst aufgeschraubt und dann mit Silber verlötet waren. In den einen Flansch war die Druckdurchführung, in den anderen die elektrische Durchführung eingebaut. Die genaue Ausführung eines Rohrendes ist aus Fig. 4 ersichtlich. Dabei bedeuten B eine

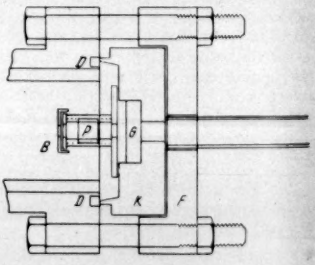


Fig. 4

Blende, P den Polarisator, G eine Glasplatte, K einen Endkopf und F einen Flansch. Der Polarisator P ist in einem Gestell fest mit K verbunden und kann in F von außen her gedreht werden. Die Dichtung ist an den Stellen D mit Blei ausgeführt worden.

Zur Messung des jeweils herrschenden Druckes diente ein Manometer für Feinmessungen von Schäffer & Budenberg von 0–150 at. Die Dichte wurde in jedem Falle besonders auf folgende Weise gemessen. Man entspannt das stark verdichtete Gas nach und nach, von Meßpunkt zu Meßpunkt, auf 1 at in einen Meßkolben mit großem Volumen, an den ein Quecksilbermanometer zur Druckmessung angeschlossen ist. Strömendes Wasser aus der Leitung hält das Gefäß auf konstanter Temperatur. Man mißt dann die Druckdifferenz $p - p'$ und die Temperatur des Bades T; kennt man jetzt das Volumen des Kolbens V, die Dichte des Gases bei p und

T_0, so läßt sich die Masse des eingelassenen Gases aus der gemessenen Druckdifferenz $p - p'$ und der Temperatur T berechnen zu:

$$M = V \cdot \frac{d_0 \cdot T_0}{T} \cdot \frac{p - p'}{p},$$

d_0 = Dichte des Gases bei T_0 und p.
Rückwärts kann man bei bekanntem Volumen des Druckrohres die Anfangsdichte und die jeden Zwischenpunktes bestimmen. Die Ausmessung des Dichtemeßkolbens und des Druckrohres wurde einmal direkt, dann aber auch durch mehrmalige Vergleichsmessungen mit bekannten Dichten vorgenommen.

Fehlerquellen und ihr Einfluß auf das Meßergebnis

Kompensator

Der Fehler bei der Eichung der Kompensatorplatte beträgt 1,5 Proz.

Aus der Einstellgenauigkeit meiner Messungen folgt maximal ein Fehler von 1 Proz., der durch Meßschwierigkeiten gerade im kritischen Gebiet verursacht ist.

Für die Berechnung der Doppelbrechung aus den Einstellungen ist die von Bergholm (14) angegebene Näherungsformel benutzt worden:

$$\Delta\lambda = \frac{\delta}{\sin 2\varphi}(\sin 2\alpha - \sin 2\alpha').$$

Dabei bedeuten δ die Doppelbrechung der Kompensatorplatte, α bzw. α' die aus den Einstellungen p_i berechneten Größen.

$$2\alpha = \frac{\pi}{2} - (p_2 - p_1) = (p_3 - p_2) - \frac{\pi}{2}$$

$$= \frac{\pi}{2} - (p_4 - p_3) = (p_1 - p_4) - \frac{\pi}{2}.$$

Die Fehler durch Benutzung dieser Näherungsformel sind im Bereich der gemessenen Kerrkonstanten kleiner als 0,5 Proz.

Da die Doppelbrechung für kleine Größen additiv ist (15), kommt bei dem angewendeten Verfahren kein weiterer Fehler hinzu.

Justierung

Zunächst wird die Schwingungsrichtung des Analysators unter 45° zur Senkrechten gebracht; dann wird der Polarisator darauf eingekreuzt. Alsdann werden die Platten des Kondensators parallel zu einem Fadenpendel ausgerichtet. Der Winkel zwischen den Platten und der Schwingungsrichtung des Polarisators muß dann 45° betragen. Der maximal hierbei auftretende Fehler wird 1° nicht überschreiten. Das bedeutet im Endergebnis weniger als 0,1 Proz. Die Schwingungsrichtung des Analysators hat auf die Berechnung der Doppelbrechung keinen Einfluß. Etwaige Verdrehungen des Druckrohres beim Verschrauben können keine Fehler verursachen, da ja Polarisator und Kondensatorplatten mit dem Druckrohr fest verbunden sind.

Kondensator

Der Plattenabstand wurde auf 0,7 Proz. genau gemessen.

Voltmeter

Das Hartmann-Braun-Instrument wurde mit einem Hochspannungswandler der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht. Der hierbei auftretende Fehler wird kleiner als 0,1 Proz. sein. Bei der Ablesung der Spannung war bei 20 kV auf 100 V zu schätzen. Hierbei tritt ein Ablesefehler von 0,25 Proz. ein.

Temperatur

Zur Konstanthaltung der Temperatur wurde das Druckrohr dauernd von Wasser umspült, das einem Thermostaten entnommen wurde. Das Bad wurde elektrisch geheizt und konnte mit einem Toluolregler auf 0,1° C konstant gehalten werden. Die Temperaturschwankungen im Druckrohr waren wesentlich geringer. Die Temperatur konnte, wie Versuche zeigten, im fließenden Wasser statt im Druckrohr selbst gemessen werden. Sämtliche Temperaturen wurden auf ein von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichtes Thermometer bezogen. Die Temperatur kann lediglich Fehler bei der Berechnung der Kerrkonstanten verursachen. Doch sind diese Fehler zu vernachlässigen.

Die Wellenlänge ist auf 0,5 Proz., die Dichte auf 1 Proz. genau gemessen worden.

Zur Berechnung des Kerreffektes gilt:

$$B = \frac{\Delta\lambda \cdot a^2}{L V^2} = \frac{(n^2+2)^2}{n} \cdot \left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 \cdot \frac{\pi N_L d}{3\lambda M}(\Theta_1 + \Theta_2).$$

Setzt man die gefundenen Fehler in die Formel ein, so ergibt sich, daß B auf 7 Proz. absolut genau gemessen worden ist. Die relative Genauigkeit beträgt 2,5 Proz.

Meßergebnisse

Es ist die Kerrkonstante von gasförmiger und flüssiger Kohlensäure in Abhängigkeit von

Tabelle I

Kerrkonstante der Kohlensäure bei verschiedenen Dichten und Temperaturen für $\lambda = 546\ m\mu$

t° C	d g/cm³	$B \cdot 10^{10}$	t° C	d g/cm³	$B \cdot 10^{10}$
0,2	0,93	177	29,9	0,089	13,4
	0,95	184		0,109	15,9
	0,97	190		0,152	23,8
				0,171	26,7
7,6	0,057	10,9		0,228	36,4
	0,12	21,9		0,31	53,8
	0,88	171		0,63	110
	0,92	179		0,67	119
	0,96	186		0,73	127
12	0,84	160	34	0,085	11,2
	0,86	162		0,150	22,9
	0,91	170		0,202	31,8
21	0,099	14,4		0,267	44,2
	0,139	21,8		0,331	59,9
	0,178	28,0		0,39	77,9
	0,20	33,3		0,50	91,2
	0,76	137		0,64	109
	0,77	140		0,69	116
	0,83	150		0,73	126
25,1	0,125	19,4	40,1	0,096	13,6
	0,186	29,9		0,146	21,5
	0,24	35,1		0,204	31,0
	0,71	125		0,334	54,7
	0,74	130		0,40	67,5
	0,79	138		0,55	93,0

der Dichte bis zu Drucken von 100 Atm. hinauf bei 0°, 8°, 12°, 21°, 25°, 29,9° unterhalb, und oberhalb des kritischen Punktes bei 34° und 40° C gemessen worden. Es wurde die wasserfreie, handelsübliche Kohlensäure aus Stahlflaschen benutzt. Zur Trocknung wurde sie durch ein halb mit Kalziumchlorid, halb dicht mit Watte gefülltes Stahlrohr geleitet. Bevor das Druckrohr gedichtet wurde, strömte eine Zeitlang Kohlensäure hindurch; dann wurde flüssige Kohlensäure eindestilliert und bei Messungen im Gase vorher verdampft. Messungen mit Luft vermischter Kohlensäure ergaben eine Verkleinerung der Kerrkonstanten, wie zu erwarten war.

In Tabelle I sind die gemessenen Kerrkonstanten für die verschiedenen Temperaturen und Dichten zusammengestellt.

Vergleich mit der Langevin-Born-Theorie

Im hinreichend verdünnten Gase gibt es einen experimentell gesicherten Zusammenhang zwischen meßbaren Größen und gewissen Molekülkonstanten. Nach Langevin (16) und Born (17) ist die Kerrkonstante B

$$B = \frac{(n^2+2)^2}{n} \cdot \left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 \cdot \frac{\pi N_L d}{3\lambda M} (\Theta_1 + \Theta_2)$$

$$\Theta_1 = \frac{1}{45 k T} \left[(a_1 - a_2)(b_1 - b_2) + (a_2 - a_3)(b_2 - b_3) + (a_3 - a_1)(b_3 - b_1)\right]$$

$$\Theta_2 = \frac{2}{45 k^2 T^2} \left[(\mu_1^2 - \mu_2^2)(b_1 - b_2) + (\mu_2^2 - \mu_3^2)(b_2 - b_3) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(b_3 - b_1)\right],$$

n Brechungsindex, ε Dielektrizitätskonstante, N_L Loschmidtsche Zahl, d Dichte, a_i elektrische Hauptpolarisierbarkeiten, b_i optische Hauptpolarisierbarkeiten, k Boltzmann-Konstante, T absolute Temperatur. Da Kohlensäure dipollos und rotationssymmetrisch ist, vereinfacht sich dies zu

$$B = \frac{(n^2+2)^2}{n} \left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 \cdot \frac{\pi \cdot N_L d}{3\lambda M} \cdot \frac{2}{45 k T} (a_1 - a_2)(b_1 - b_2) = C \cdot \frac{(n^2+2)^2}{n} \left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 \cdot \frac{d}{T},$$

d. h. bis auf den Faktor $\frac{(n^2+2)^2}{n} \cdot \left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2$ geht die Kerrkonstante mit der Dichte d und mit $1/T$. Es soll nun die Dichte- und Temperaturabhängigkeit geprüft werden.

Dichteabhängigkeit

Die Meßpunkte bei 0,2°; 7,6°; 12°; 21°; 25,1°; 29,9° und 34° C lassen sich im ganzen Dichtebereich durch die von der Theorie geforderte Funktion nicht darstellen. Die C-Werte ändern sich nach Wahl des Ausgangspunktes. Der richtige Wert müßte der Ableitung der Formel entsprechend aus einer Messung im idealen Gaszustand bestimmt werden. Da wegen der Kleinheit der Doppelbrechung nur bis zu 20 Atm. herab gemessen werden konnte, ist aus keinem der eigenen Meßwerte bei diesen Temperaturen die Konstante zu errechnen. Jedoch folgen bei 40° C die Meßwerte bis zur Dichte $d = 0{,}4$ g/cm³ der Langevin-Born-Theorie; deshalb ist hieraus C bestimmt worden. Es ergibt sich

$$C = 4{,}8 \cdot 10^{-6} \quad \text{und} \quad B = 0{,}25_5 \quad \text{für} \quad \lambda = 589\ m\mu,$$
$$t = 17{,}5°\,\text{C} \quad \text{und} \quad p = 1\ \text{Atm}.$$

Bei diesen sowie allen anderen Berechnungen in dieser Arbeit sind für die Brechungsindizes die

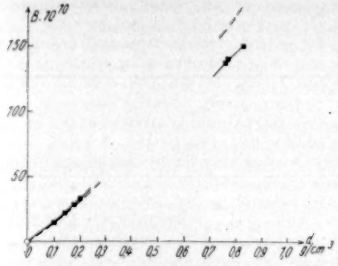


Fig. 5. Dichteabhängigkeit der Kerrkonstanten B für 21° C.

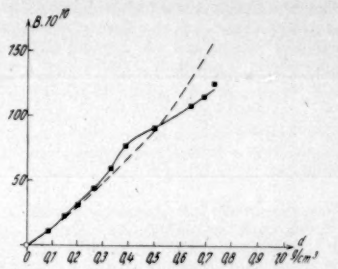


Fig. 7. Dichteabhängigkeit der Kerrkonstanten B für 34° C.

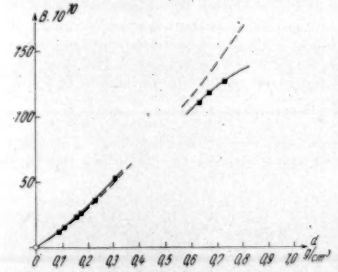


Fig. 6. Dichteabhängigkeit der Kerrkonstanten B für 29,9° C.

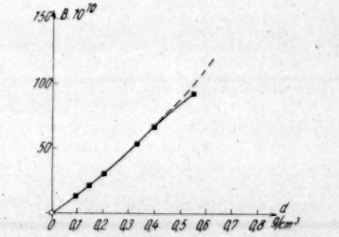


Fig. 8. Dichteabhängigkeit der Kerrkonstanten B für 40° C.

Angaben von Philips (18), für die Dielektrizitätskonstanten die von Keyes und Kirkwood (19) benutzt worden. Der eigene Meßwert für B liegt um 6,5 Proz. höher als ein von Szivessy in gasförmiger Kohlensäure bei 1 Atm. gemessener Wert. Das ist eine sehr gute Übereinstimmung, der Unterschied liegt innerhalb der Fehlergrenzen. In den Fig. 5–8 ist B in Abhängigkeit von der Dichte für $t = 21°$, 29,9°, 34° und 40° C aufgetragen; dazu sind die nach der obigen Formel errechneten Werte durchbrochen mit eingezeichnet[1]).

Vergleicht man die Meßergebnisse bei verschiedenen Temperaturen unterhalb und oberhalb des kritischen Punktes, so zeigen sie alle denselben charakteristischen Verlauf; das deutet auf einen stetigen Übergang vom Gase zur Flüssigkeit hin. Die Meßpunkte liegen bis etwa zur Dichte $d = 0{,}4$ g/cm³ höher als die errechneten Werte und danach tiefer.

1) Benutzt man den Wert von Szivessy als Ausgangswert für die Berechnung von C, so ändert sich an dem Wesen der Darstellung nichts; nur die Größe der Abweichungen verschiebt sich.

Temperaturabhängigkeit

Für die flüssige Kohlensäure beim Sättigungsdruck ist die Temperaturabhängigkeit gemessen worden. Ihr gegenüber ist der für die gleiche Dichte und Temperatur jeweils nach der Theorie errechnete Wert in Tabelle II zusammengestellt

Tabelle II
Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstanten beiflüssiger Kohlensäure beim Sättigungsdruck

$T°$ K	d g/cm³	B, 10^{10} (gem.)	B. 10^{10} (ber.)	Abweichungen in %
263,5	0,98	195	258	24,2
273,2	0,93	178	235	23,2
280,3	0,88	171	214	20,5
284,8	0,84	160	199	18,5
293,9	0,76	140	169	17,0
298,1	0,70	125	145	13,8
302,9	0,60	105	117,5	10,2

und in Fig. 9 gezeichnet. Man sieht, daß die Kerrkonstante einem anderen Temperaturgesetz

gehorcht. Sie fällt schwächer ab als mit $1/T$, d. h. die Abweichungen von der Theorie nehmen mit steigender Temperatur ab. Für die gasförmige Kohlensäure ist oberhalb der kritischen Temperatur bei 34° und 40° C gemessen worden. Aus den Fig. 7 und 8 ersieht man, daß für die gleichen

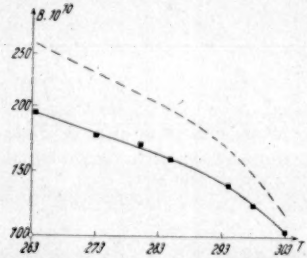


Fig. 9. Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstanten bei flüssiger Kohlensäure beim Sättigungsdruck.

Dichten die Abweichungen für die höhere Temperatur jeweils kleiner sind, daß also mit steigender Temperatur die theoretischen Werte immer mehr erreicht werden; derart, daß bei 40° bis zur Dichte $d = 0{,}4$ g/cm³ der Gang der Kerrkonstanten innerhalb der Fehlergrenze mit der Theorie übereinstimmt. Aus den Messungen folgt, daß die Langevin-Born-Theorie in der Form, wie sie für verdünnte Gase abgeleitet ist, für verdichtete Gase und Flüssigkeiten keine Gültigkeit mehr besitzt.

Vergleich mit anderen Absolutmessungen der Kerrkonstanten an Kohlensäure

Die erste Messung am Gase bei 1–2 Atm. Druck ist von Szivessy (12) gemacht worden. Er findet

$$B = 0{,}24 \cdot 10^{-10} \quad \text{für} \quad \lambda = 589\,\text{m}\mu\,,$$
$$t = 17{,}5\,^\circ\text{C} \quad \text{und} \quad p = 1\,\text{at}.$$

Die Abhängigkeit der Kerrkonstanten vom Druck hat Lyon (20) zum ersten Male untersucht. Er mißt bei 18° C im Bereich von 10 bis 50 Atm. und findet die Langevin-Born-Theorie bestätigt.

Seine Meßanordnung ist die für Absolutmessungen von Szivessy (12) angegebene. Er verschließt das Druckrohr mit zwei gewöhnlichen Glasplatten und hat den Polarisator außerhalb des Druckrohres. Da er übliche Glasplatten benutzt, erhält er mit steigender Druckbelastung immer größere Doppelbrechungen, so daß sie mitunter die Doppelbrechung der Kompensatorplatte seines Brace übersteigen. In solchen Fällen kompensiert er mit einem Hilfsglimmer die Summe der Doppelbrechungen der beiden Glasplatten zu Null. Er liest dann die Einstellungen mit und ohne Feld ab und berechnet dann die Doppelbrechung des Kerreffektes nach der von Bergholm angegebenen Näherungsformel. Seine Methode setzt voraus, daß die Doppelbrechungen additiv sind. Das ist jedoch nur für kleine Doppelbrechungen oder für solche mit gleichen Verzögerungsachsen richtig. Die Doppelbrechungen der belasteten Glasplatten sind aber keinesfalls klein, sie sind etwa 10–100mal größer als die des gemessenen Kerreffektes. Die Hauptverzögerungsachsen können aber auch nicht übereinstimmen, da sie in einer Glasplatte unter einem beliebigen Winkel, bei einer Glimmerplatte aber unter 90° stehen; dann aber auch, weil sich die Achsen in Glasplatten bei Druckbelastung verschieben können. Seine Meßmethode ist daher fehlerhaft und seine Ergebnisse falsch. Der von ihm gemessene Wert ist um den Faktor 3 kleiner als der von Szivessy gefundene.

Mit einer neuen Methode haben dann Stevenson und Beams (21) die Dichteabhängigkeit untersucht. Sie messen im Dichtebereich von 0,08–0,18 g/cm³ bei 20°, 34° und 40° C. Um die Fehler durch die Spannung in den Endplatten zu vermeiden, schließen sie beide Nicols in das Druckrohr mit ein und messen dann mit einer Photozelle, die durch die Doppelbrechung zwischen den gekreuzten Nicols erzeugte Aufhellung. Aus dem Verhältnis zu der Intensität bei parallelen Nicols errechnen sie die Doppelbrechung zu

$$\text{tg}^2\frac{\delta}{2} = \frac{I}{I'}$$

I Intensität der Doppelbrechung, I' Intensität bei parallelen Nicols.

Ihre Ergebnisse geben sie nur in einer Skizze an. Sie tragen B in Abhängigkeit von der Dichte d auf und finden, daß im gemessenen Bereich die B-Werte genähert auf einer Geraden liegen, die aber für $d = 0$ nicht den Wert $B = 0$, sondern einen negativen Wert ergibt. Sie berechnen dann die in ihrem Bereich nach der Langevin-Born-Theorie zu erwartende relative Änderung der Kerrkonstanten und finden sie angenähert mit der Messung in Übereinstimmung. Dafür, daß die Gerade nicht durch den Nullpunkt geht, finden sie keine Erklärung, sondern wollen weitere Messungen in einem größeren Dichtebereich abwarten. Wenn man durch die entsprechenden Werte der eigenen Messungen eine Gerade legt, würde sie ähnlich verlaufen und für $d = 0$ nicht durch den Nullpunkt, sondern durch einen negativen B-Wert gehen.

Bruce (22) verbessert diese Anordnung, indem er einmal den Polarisator durch eine doppelbrechende Platte und den Analysator durch ein total reflektierendes Prisma ersetzt. Damit vermeidet er Schwierigkeiten mit den Nicols und kann zu höheren Drucken übergehen. Er mißt bei verschiedenen Temperaturen in einem Dichtebereich von 0,08–0,32 g/cm³. Aus seinen Ergebnissen schließt er auf die Richtigkeit der Langevin-Born-Theorie und schlägt für kleine Kerrkonstanten die Messung bei hohen Drucken vor. Nach den eigenen Messungen erscheint diese Methode noch nicht sicher, wenigstens nicht für alle Gase gültig. Eine Absolutmessung, die er bei 34,6° C und 0,1775 g/cm³ macht, ergibt für die Kerrkonstante B nach der Theorie umgerechnet

$$B = 0{,}28 \cdot 10^{-10} \quad \text{für} \quad \lambda = 589\,\text{m}\mu\,,$$
$$t = 17{,}5^\circ\,\text{C} \quad \text{und} \quad p = 1\,\text{at}\,;$$

das sind 17 Proz. höher als der von Szivessy im Gase gemessene Wert.

Vergleicht man jedoch seinen Beobachtungswert mit den unter den gleichen Meßbedingungen aus den eigenen Messungen gefundenen, so liegt er nur noch um 5 Proz. höher; das spricht für den aus den eigenen Messungen gefundenen Verlauf. Seine Messungen werden von seinem Lehrer Beams (23) und auch von Quarles (24) als vorläufig bezeichnet und können daher für eine quantitative Auswertung nicht benutzt werden.

Mit der von Bruce verbesserten Anordnung prüft dann Quarles (24) die Wellenlängenabhängigkeit der Kerrkonstanten und findet den nach der Langevin-Born-Theorie verlangten Verlauf

$$B = C \cdot \frac{(n^2+2)^2}{n} \cdot \left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 \cdot \frac{1}{\lambda}$$

mit seinen Messungen am besten in Übereinstimmung. Doch erhält er bei der Berechnung der C aus Messungen bei verschiedenen Dichten im Bereich von 0,1–0,2 g/cm³ Abweichungen, die sich aus Meßfehlern nicht erklären lassen; er schließt auf irgendeinen unbekannten systematischen Einfluß, berechnet dann den Absolutwert der Kerrkonstanten aus einem Mittel aller C und erhält

$$B = 0{,}249 \cdot 10^{-10} \quad \text{für} \quad \lambda = 589\,\text{m}\mu\,,$$
$$t = 17{,}5^\circ\,\text{C} \quad \text{und} \quad p = 1\,\text{at}.$$

Das sind 4 Proz. höher als der von Szivessy angegebene Wert. Ein Vergleich mit den eigenen Messungen unter den gleichen Beobachtungsbedingungen läßt sich nicht ziehen, da Quarles nur einen Mittelwert angibt. Doch entspricht der höhere Wert dem aus den eigenen Messungen gefundenen Verlauf der Kerrkonstanten, ebenso die Abhängigkeit von C von der Dichte.

Kerreffekt und Ordnungszustand

Wie bereits früher ausführlich gezeigt ist [(9), (10)], versagt die für ideale Gase abgeleitete Langevin-Born-Theorie für Flüssigkeiten vollständig. Man kann dem auf zweierlei Weise Rechnung tragen:

1. Man schreibt den Molekülen in der Flüssigkeit eine andere Anisotropie der Polarisierbarkeit zu; das wird aber kaum dem physikalischen Sachverhalt entsprechen.

2. Man berücksichtigt bei der Ableitung der Theorie bisher vernachlässigte Einflüsse, vor allem die molekularen Wechselwirkungen, die durch die dichte Packung der Moleküle in der Flüssigkeit bedingt werden. Von hier aus ist ein Abnehmen der Kerrkonstanten mit der Dichte, d. h. ein Abnehmen der Anisotropie der Polarisierbarkeit, aus der Tatsache zu verstehen, daß die Moleküle gewisse bevorzugte Lagen zueinander einnehmen. Es besitzen nämlich zwei parallel gelagerte, langgestreckte Moleküle infolge der induzierten entgegengesetzt gerichteten Dipole eine geringere Anisotropie, als wenn sie in beliebiger Lage wären. So kann eine Verminderung der Kerrkonstanten in jedem Falle durch das Eintreten einer bestimmten molekularen Ordnung erklärt werden.

Jedoch läßt sich bei dipollosen Stoffen, bei denen die Verhältnisse einfacher als bei Dipolen liegen sollten, aus dem vorhandenen Material noch kein einheitliches Bild entwerfen. In Tabelle III sind die bisher an dipollosen Stoffen

Tabelle III

Stoff	$B_{\text{gem}}\,10^9$	$B_{\text{ber}}\,10^9$	$v = \frac{B_{\text{ber}}}{B_{\text{gem}}}$	T	
Schwefelkohlenstoff	36,3	71,2	1,96	293	2)
Tetrachlorkohlenstoff	8,4	4,43	0,506	293	2)
Benzol	4,07	12,8	3,15	293	2)
p-Xylol	8,16	18,3	2,23	293	2)
Cyclohexan	5,95	11,4	1,92	293	1)
n-Heptan	7,6	36,9	4,95	293	2)
n-Oktan	8,7	42,6	4,95	293	2)
n-Dodekan	13,5	78,3	5,8	293	1)
Kohlensäure	19,5	25,8	1,3	263,5	
Sauerstoff	22,38	30,3	1,35	90,15	3)
Stickstoff	8,06	20,6	2,56	77,40	3)

im Gase und gleichzeitig in der Flüssigkeit gemessenen Kerrkonstanten und ihre Abweichungen gegen die Theorie zusammengestellt. Bei fast

1) Unveröffentl. Messungen von H. A. Stuart.
2) Tabelle V aus Zeitschr. f. Phys. **83**, 455, 1933.
3) Guillien, C. R. **200**, 1840, 1935. Der zugrunde gelegte Wert der Kerrkonstanten im Gase ist aus dem Depolarisationsgrad berechnet. Benutzt man die von Breazeale (Phys. Rev. **40**, 237, 1935) gemessenen Werte, so erhöht sich das Verhältnis bei Sauerstoff auf 1,5, bei Stickstoff auf 2,9.

allen Stoffen ist die aus dem Gaswerte für die Dichte der Flüssigkeit errechnete Kerrkonstante mehrere Male so groß als die dort wirklich gemessene; es liegt also in diesen Flüssigkeiten ein hoher Grad der molekularen Ordnung vor. Ausnahmen bilden Tetrachlorkohlenstoff, Kohlensäure und Sauerstoff. Daß die Kerrkonstante für flüssigen Tetrachlorkohlenstoff größer als erwartet ausfällt, läßt sich daraus erklären, daß die vier sich im Gase aufhebenden Partialmomente *C-Cl* sich in der Flüssigkeit infolge der molekularen Wechselwirkungen keineswegs mehr kompensieren. Bei Sauerstoff und Kohlensäure stimmen die theoretisch errechneten Werte fast mit den gemessenen überein. Wie weiter unten gezeigt wird, folgt dieses Ergebnis bei Kohlensäure aus dem Vorhandensein zweier sich überlagernder, entgegengesetzt gerichteter Effekte: einmal einer Komplexbildung und dann einer sich erhöhenden Ordnung der gesamten Flüssigkeit.

Da die vorhandene Ordnung stark temperaturbedingt ist, versagt in den meisten Fällen die theoretisch abgeleitete Temperaturabhängigkeit: Mit steigender Temperatur nimmt die Kerrkonstante in der Regel schwächer ab als mit $1/T$. Stickstoff und Sauerstoff folgen aber auffallenderweise dem theoretischen Temperaturgesetz (25). Um diese Ergebnisse verstehen zu lernen, müssen weitere Messungen an Gasen bis zur Dichte der Flüssigkeit hinauf ausgeführt werden.

Nunmehr sollen die Ergebnisse an Kohlensäure betrachtet werden. Aus den Messungen folgt: bis etwa zur Dichte $d = 0{,}4$ g/cm³ liegen die Meßpunkte über den theoretischen und dann darunter. Die Meßwerte steigen also zunächst stärker an als die Theorie voraussagt und dann weniger. Diese Abweichung muß dadurch bedingt sein, daß die Nachbarmoleküle näher aneinander gerückt sind, denn das ist das einzige, was sich am gasförmigen Zustand, für den die Theorie streng gilt, geändert hat. Durch diese Annäherung können aber infolge der molekularen Wechselwirkungen höchstens Momente induziert werden, die den Kerreffekt verkleinern. Für den Anstieg gibt es nur folgende Erklärung: die Kohlensäuremoleküle lagern sich zu Komplexen zusammen. Wegen der Ladungen der Atome $\bar{O}\text{—}\overset{+}{\overset{+}{C}}\text{—}\bar{O}$ ist ein verlagerter Typ $\begin{matrix} O\text{—}C\text{—}O \\ \quad\quad O\text{—}C\text{—}O \end{matrix}$ wahrscheinlich. Diese Doppelmoleküle brauchen keinesfalls zeitlich beständig zu bleiben; es ist nur nötig, daß im Mittel immer die gleiche Zahl vorhanden ist. Da durch die molekularen Wechselwirkungen im allgemeinen B verkleinert wird, soll durch folgende Rechnung gezeigt werden, daß ein derartiges Doppelmolekül eine größere Anisotropie besitzt als zwei einzelne Moleküle. Wir haben 2 Molekültypen vor uns: B soll für das einfache Molekül, B' für das Doppelmolekül gelten. Es ist B/B' für zwei Kohlensäuremoleküle bei derselben Temperatur und Dichte

$$\frac{B}{B'} = \frac{1}{2}\,\frac{(a_1' - a_2')\,(b_1' - b_2')}{(a_1 - a_2)\,(b_1 - b_2)}\,.$$

Es sollen nun die a_i' bzw. b_i' des Doppelmoleküls aus den a_i bzw. b_i des einfachen Moleküls berechnet werden. Man erhält (26) für das von k in i von diesen verschiedenen Atomen induzierte Moment

$$m = \sum_i \alpha_i \left| \mathfrak{F} + \sum_k \left[-\frac{\alpha_k \mathfrak{F}}{r_{ik}^3} + \frac{3\alpha_k \cdot \mathfrak{r}_{ik}}{r_{ik}^5}\,(\mathfrak{F} \cdot \mathfrak{r}_{ik}) \right] \right| = \alpha \cdot \mathfrak{F}\,.$$

wobei a_i, a_k die Polarisierbarkeiten der betrachteten Atome, r_{ik} den Abstand des k-ten vom i-ten Atom, $\mathfrak{r}_{ik}$ den Vektor von dem i-ten nach dem k-ten Atom hin bedeuten. In erster Näherung kann man dann für die Polarisierbarkeit jedes einzelnen Atoms des Kohlensäuremoleküls in Richtung von a_i $\frac{a_i}{3}$ ansetzen. Trägt man dies und für die Abstände r_{ik} die Zahlenwerte $r_{2,4} = 2{,}2$ ÅE, $r_{2,5} = 2{,}5$ ÅE, $r_{5,6} = 3{,}2$ ÅE in die obige Formel ein und berechnet die b_i genau ebenso wie die a_i, so erhält man für $B/B' \approx 2$.

Bestände die Kohlensäure nur aus Doppelmolekülen, so wäre die Kerrkonstante angenähert doppelt so groß. Eine solche Komplexverbindung läßt auf ein großes Quadrupolmoment des Kohlensäuremoleküls schließen. Man findet jetzt für den Anstieg im ersten Teil der Kurven die Erklärung, daß sich eine zunehmende Zahl von Komplexmolekülen bildet. Daß diese Zahl bei gleicher Temperatur mit steigender Dichte abnimmt, ist unwahrscheinlich

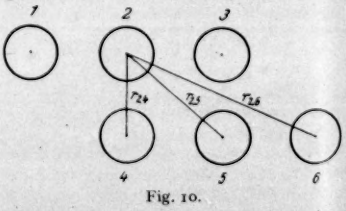


Fig. 10.

da die gleiche kinetische Energie wirksam ist. Es ist also der dann gefundene Abfall bei großen Dichten auf eine Erhöhung der Ordnung zurückzuführen. Infolge der molekularen Wechselwirkungen werden dann Momente in den Mole-

külen erzeugt, die die Anisotropie verkleinern. Weiterhin spricht für einen Ordnungszustand die Tatsache, daß mit steigender Temperatur die Abweichungen von der Langevin-Born-Theorie und damit von dem idealen Gaszustand geringer werden. Anschaulich läßt sich das als eine Zerstörung vorhandener Vorzugslagen deuten. Ebenso läßt sich der Abfall der Abweichungen mit wachsender Temperatur bei gleichen Dichten durch ein Auflösen einer vorhandenen Ordnung darstellen. Es ist dann die Zahl der Komplexmoleküle, für diesen ganz speziellen Ordnungszustand, temperaturabhängig. Sicher ist genügend weit vom kritischen Punkt entfernt der Ordnungszustand in gewissen Dichtebereichen so weit aufgehoben, daß die Langevin-Born-Theorie gilt. Daraus, daß bereits im Gase und bei nicht sehr hohen Drucken oberhalb der kritischen Temperatur Abweichungen vorhanden sind, kann man schließen, daß eine gewisse Ordnung nicht nur in Flüssigkeiten, sondern auch in Gasen vorhanden sein muß. Das zeigt wieder den stetigen Übergang vom Gas zur Flüssigkeit. Eine Berücksichtigung des Einssußes der bei diesen Betrachtungen wahrscheinlich gemachten Komplexbildung auf die Größen in der Langevin-Born-Formel ist quantitativ nicht möglich. Qualitativ kann man aber den gefundenen Verlauf verstehen.

Folgende physikalische Tatsachen scheinen aus den Messungen des Kerreffektes an Kohlensäure sicher zu sein. Das Kohlensäuremolekül besitzt ein starkes Quadrupolmoment und neigt zu Komplexbildung. Zur Prüfung dieses Sachverhaltes sollen einige weitere Tatsachen herangezogen werden. In der Thermodynamik gibt es bekanntlich Klassen chemisch gleichartiger Stoffe, die der korrespondierenden Zustandsgleichung sehr gut folgen. Wohl (27) findet nun bei einer derartigen Einteilung, daß Kohlensäure mit starken Dipolgasen wie HCl, SO_2 und CH_3Cl zu derselben Klasse gehört. Er schließt daraus auf ein vorhandenes starkes Quadrupolmoment, wie es bereits aus den Kerreffektmessungen gefolgert werden konnte.

Einen direkten Vergleich der Ergebnisse des Kerreffektes gibt es mit denen der Lichtzerstreuung, da beide von der Anisotropie des einzelnen Moleküls abhängen (28).

Messungen des Depolarisationsgrades an Kohlensäure durch Volkmann (29) in Abhängigkeit vom Druck bis zu 45 at zeigen ebenfalls einen Anstieg, wie er beim Kerreffekt gefunden wurde[1]).

In Flüssigkeiten findet man bei der Photometerkurve gestreuter Strahlung zu beiden Seiten einer Rayleigh-Linie einen kontinuierlich sich anschließenden Intensitätsabfall, der mit dem flüssigen Zustand zusammenhängen muß. Um die Frage nach deren Zustandekommen zu klären, hat Weiler (30) diese Linienverbreiterung an gasförmiger Kohlensäure in Abhängigkeit vom Druck untersucht. Da bereits gefunden war (31), daß bei 5 at die nach der Theorie zu erwartende scharfe Struktur der verschobenen Streustrahlung verwaschen ist, legt er den Hauptwert darauf, den genauen Intensitätsverlauf festzustellen. Er findet, daß bei 15 at auf beiden Seiten der Rayleigh-Linien ein ausgeprägtes Maximum der Intensität vorhanden ist, das mit wachsendem Druck schwächer wird und bei 50 at. bereits verschwunden ist; dieser Verlauf ähnelt dem in Flüssigkeiten gefundenen. Die Rayleigh-Linie selbst zeigt keine Druckverbreiterung (32), so daß der gefundene Intensitätsverlauf allein durch Änderungen der Intensität der verschobenen Streustrahlung zu erklären ist. Als Ursachen für die Änderung des Verlaufs kommen hauptsächlich Stoßverbreiterung und Komplexbildung in Frage, da bei der geringen Dichte ($d \approx 0{,}18$ g/cm³) eine Erklärung durch Rotationsbehinderung oder quasikristalline Struktur unwahrscheinlich ist. Kappler (33) zeigt nun, daß der Einfluß der Stoßverbreiterung allein nicht ausreicht, den bei kleinen Rotationsfrequenzen gefundenen Intensitätsanstieg zu verstehen. Aus den Messungen der Kerrkonstanten bei denselben Bedingungen folgt, daß ein Teil der vorhandenen Kohlensäuremoleküle sich zu Doppel- oder Mehrfachmolekülen verbindet. Überträgt man diesen Sachverhalt auf die verschobene Streustrahlung, so folgt, daß durch die Vergrößerung des Trägheitsmomentes infolge der Komplexbildung kleinere Rotationsfrequenzen neu auftreten müssen, die eine Vermehrung der Streuintensität in der Nähe der Rayleigh-Linie zur Folge haben. Dadurch wird die Zahl der einfachen Kohlensäuremoleküle vermindert und das seitlich gefundene Maximum geschwächt. Damit wäre qualitativ eine Möglichkeit der Erklärung gegeben, was jedoch nicht ausschließt, daß andere Zusammenhänge hierfür verantwortlich sind, zumal die Theorien den Einfluß zwischenmolekularer Kräfte auf die Intensität nicht angeben können.

Zur Theorie des Kerreffektes in Flüssigkeiten

Man beobachtet im allgemeinen in der Flüssigkeit kleinere Kerrkonstanten als aus den Messungen im Gase nach der Theorie zu erwarten ist. Es sind nun mehrere Versuche unternommen worden, durch geeignete Abänderungen die Gültigkeit der Theorie auf Flüssigkeiten

1) Der aus dem Depolarisationsgrad gefundene Anstieg der Anisotropie ist im Vergleich zu dem aus der Kerreffektmessung errechneten stärker, was bei diesen geringen Dichten schwer zu verstehen ist.

auszudehnen. Da sich die meisten als unzureichend erwiesen haben (9), (10), sollen nur die neuesten erwähnt werden.

Debye (34) geht von folgender Vorstellung aus: in einer Flüssigkeit ist wegen der dichten Raumerfüllung und eines gewissen Ordnungszustandes eine freie Rotation des einzelnen Moleküls nicht mehr möglich. Die Moleküle sind elastisch gekoppelt und führen nur noch Drehschwingungen um eine Achse aus, die durch die Umgebung festgelegt ist. Er setzt nun für diese räumliche Behinderung eine Energie an, die von der Verdrehung des Moleküls gegen diese Vorzugsachse abhängt. Sie ist gleich der Arbeit, das Molekül um einen bestimmten Winkel gegen diese Achse zu verdrehen. Mit diesem Ansatz lassen sich theoretisch eine Reihe von Tatsachen verstehen, die bis dahin ungeklärt blieben, z. B. Sättigung der Dielektrizitätskonstanten, Verminderung der Molekularpolarisation und der Kerrkonstanten (35) bei Dipolmolekülen in Flüssigkeiten. Neben diesem Behinderungspotential wird sicher noch die Anisotropie des inneren Feldes eine Rolle spielen, deren Einfluß von Stuart (36) und Volkmann (10) und neuerdings eingehend von Müller (37) diskutiert worden ist. Leider ist das Beobachtungsmaterial noch zu dürftig und die Einsicht in die Zusammenhänge noch zu gering, um schon heute eine wirklich brauchbare Theorie des Kerreffekts in Flüssigkeiten entwickeln zu können.

Zusammenfassung

Es wird eine Apparatur beschrieben, mit der der Kerreffekt bei verdichteten Gasen gemessen werden kann. Messungen an flüssiger und gasförmiger Kohlensäure zeigen, daß im Gaszustand oberhalb der kritischen Temperatur die molekulare Langevinsche Orientierungstheorie die Beobachtungen bis zu Dichten von der Größenordnung der kritischen Dichte richtig wiedergibt. Es zeigt sich ferner, daß im flüssigen Zustande in der Nähe der kritischen Dichte die Abweichungen sehr klein, nämlich von der Größenordnung 10 Proz. sind. Mit wachsender Dichte und abnehmender Temperatur werden die Abweichungen sowohl im flüssigen wie im gasförmigen Zustand größer, was auf den Ordnungszustand der Moleküle bei dichter Packung und die daraus folgende Anisotropie des inneren Feldes zurückzuführen ist. Der Gang der Abweichungen in der Nähe des kritischen Punktes deutet darauf hin, daß noch ein zweiter Effekt, nämlich eine Komplexbildung von Typus

$$\bar{O}\!-\!\overset{++}{C}\!-\!\bar{O} \qquad \bar{O}\!-\!\overset{++}{C}\!-\!\bar{O}$$

vorhanden ist.

Meinem Lehrer und Kameraden Prof. Dr. H. A. Stuart bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie seine stete Hilfsbereitschaft und Unterstützung zu aufrichtigem Dank verpflichtet. Ebenso gilt mein Dank dem Universitätsbund der Universität Königsberg, der die für den Aufbau der Apparatur nötigen Mittel zur Verfügung stellte.

Literaturverzeichnis

1) Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848, 1917.
2) Debye, Ann. d. Phys. **46**, 809, 1915.
3) Vgl. Stewart, Rev. mod. Phys. **2**, 116, 1930.
4) Prins, Zeitschr. f. Phys. **56**, 617, 1929; **71**, 445, 1931.
5) Debye und Menke, Physik. Zeitschr. **31**, 797, 1930; Debye und Menke, Ergebn. d. techn. Röntgenkunde **2**, 1, 1931; Menke, Physik. Zeitschr. **33**, 593, 1932.
6) Magat, Trans. Farad. Soc. **33**, 114, 1937; Gross und Vuks, Nature **135**, 100, 998, 1935; Gross und Vuks, Journ. de phys. **7**, 113, 1936.
7) Bergholm, Ann. d. Phys. **65**, 128, 1921; Lyon und Wolfram, Ann. d. Phys. **63**, 739, 1920; Stuart, Zeitschr. f. Phys. **63**, 533, 1930.
8) Rao, Ind. Journ. Phys. **2**, 7, 1927.
9) Stuart, Zeitschr. f. Phys. **63**, 533, 1930; Stuart, Ergebn. d. exakten Naturwiss. **10**, 163, 1931.
10) Stuart und Volkmann, Zeitschr. f. Phys. **83**, 461, 1933.
11) Rehaag und Stuart, Physik. Zeitschr. **38**, 1027, 1937.
12) Szivessy, Zeitschr. f. Phys. **26**, 326, 1924.
13) Vgl. Schönrock, Handb. d. Exp.-Phys. **19**, 722, 1928.
14) Bergholm, Ann. d. Phys. **43**, 9, 1914.
15) Szivessy, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **57**, 49, 1937.
16) Langevin, Radium **7**, 249, 1910.
17) Born, Ann. d. Phys. **55**, 177, 1918.
18) Philips, Proc. Roy. Soc. (A) **97**, 225, 1920.
19) Keyes und Kirkwood, Phys. Rev. **36**, 759, 1930.
20) Lyon, Zeitschr. f. Phys. **28**, 287, 1924.
21) Stevenson und Beams, Phys. Rev. **38**, 133, 1931.
22) Bruce, Phys. Rev. **44**, 682, 1933.
23) Beams, Phys. Rev. **43**, 1044, 1933.
24) Quarles, Phys. Rev. **46**, 692, 1934.
25) Guillien, C. r. **200**, 1840, 1935.
26) Otterbein, Physik. Zeitschr. **35**, 249, 1934.
27) Wohl, Zeitschr. f. phys. Chem. **133**, 305, 1928, und Bodenstein-Festband.
28) Gans, Zeitschr. f. Phys. **17**, 353, 1923.
29) Volkmann, Ann. d. Phys. **24**, 457, 1935.
30) Weiler, Ann. d. Phys. **23**, 493, 1935.
31) Houston und Lewis, Proc. Nat. Acad. Sc. **17**, 229, 1931.
32) Kappler und Weiler, Ann. d. Phys. **25**, 279, 1936.
33) Kappler, Ann. d. Phys. **25**, 272, 1936.
34) Debye, Physik. Zeitschr. **36**, 100, 1935.
35) Friedrich, Physik. Zeitschr. **38**, 318, 1937.
36) Stuart, Hand- u. Jahrbuch der chem. Physik Bd. 10, III erscheint 1938.
37) Müller, Phys. Rev. **50**, 547, 1936.

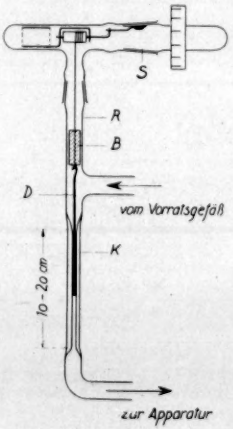
Berlin, I. Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 2. November 1937)

Reguliervorrichtung für schwache Gaszuströmungen

Von Julius W. Hiby

Der Physiker benötigt oft eine Vorrichtung mit sehr großem, variablen Gasströmungswiderstand, z. B. zur Regulierung der Gaszuströmung in eine Entladungsröhre. v. Angerer[1]) beschreibt verschiedene solcher Vorrichtungen; außerdem erwähne ich v. Meyeren[2]) und die elegante Lösung von V. Kunzl und J. B. Slavik[3]) für kleinste Strömungen. Es sei hier eine Konstruktion kurz beschrieben, die eine sehr genaue und reproduzierbare Einstellung ermöglicht, einfach herzustellen ist und sich in längerem Betrieb als zuverlässig erwiesen hat.



Der Grundgedanke ist, den Strömungswiderstand einer Glaskapillare dadurch zu ändern, daß man einen Draht mehr oder weniger weit in sie hineinsteckt. Die Figur möge eine Ausführungsform erläutern. An eine Kapillare K von 10 bis 20 cm Länge und 0,3 mm lichter Weite wird gut verlaufend ein etwas längeres Glasrohr R angeschmolzen. Dieses dient zur Führung des kleinen, zylindrischen Bleigewichtes B. Der Stahldraht D und das Bleigewicht B hängen an einem Seidenfaden, der auf eine kleine Trommel aufgewickelt wird. Der 11/10-Schliffkonus S ist zum Nachfetten leicht herauszunehmen; in ihm ist vorne ein Drahtstückchen mit Apiezonwachs angekittet, welches das abgebogene Ende der Trommelwelle bei der Drehung mitnimmt.

Wenn Stahldraht und Kapillare genau passend gewählt sind, kann man einen recht hohen Strömungswiderstand erreichen. Eventuell zieht man sich besser einen Kupferdraht bis zum geeigneten Querschnitt aus.

Die Vorrichtung wurde zur Regulierung der Wasserstoffzuströmung in eine Entladungsröhre benutzt; ein Entladungsdruck von $5 \cdot 10^{-2}$ mm Hg war leicht auf 1 Proz. konstant zu halten. Die Kapillare war 20 cm lang; ein 0,3 mm dicker Stahldraht paßte mit sanfter Reibung hinein. Die Wasserstoffströmung war von der Größenordnung 10 cm³/h (Volumen umgerechnet auf 720 mm Hg); den Druck im Vorratsgefäß konnte man dann zwischen etwa 100 und 10 mm Hg wählen. — Als weiterer quantitativer Anhaltspunkt sei erwähnt, daß eine Strömung von Luft bei einem Überdruck von 720 mm Hg zwischen den Grenzen 0,5 cm³/min und etwa 50 cm³/min (Volumen umgerechnet auf 720 mm Hg) reguliert werden konnte. Man sieht aus den Zahlen, daß man bei hohem Überdruck den Widerstand über einen größeren Bereich variieren kann; das liegt daran, daß bei kleineren Drucken von einigen Zentimetern die freie Weglänge der Moleküle sich schon den Rohrdimensionen nähert und der Strömungswiderstand deshalb relativ größer wird.

Für manche Zwecke mag es von Vorteil sein, wenn die Strömungsmenge und damit der Gasdruck im Entladungsrohr linear von der Einstellung des Regulierventils abhängig ist. Bei diesem Gerät ist die Abhängigkeit des Widerstandes linear, die der Strömungsmenge daher hyperbolisch. Dies hat aber den Vorteil, daß man durch Wahl des Druckes im Vorratsgefäß in einem steileren oder flacheren Teil der Hyperbel arbeiten, also die Empfindlichkeit der Regulierung nach Wunsch ändern kann.

München, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 13. Dezember 1937)

1) E. v. Angerer, Technische Kunstgriffe. Vieweg, 1936.
2) W. v. Meyeren, Zeitschr. f. techn. Phys. **9**, 281, 1937.
3) V. Kunzl und J. B. Slavik, Zeitschr. f. techn. Phys. **16**, 272, 1935.

ZUSCHRIFTEN

Zur Theorie der Lichtstreuung in der Erdatmosphäre

Bemerkung zu einer Arbeit von Tichanowsky[1])

Von A. Hammad

In der Arbeit von Tichanowsky ist bei der Berechnung der Komponenten q_n des elektrischen Momentes in Richtung ON, das durch die Komponente E'_t des elektrischen Feldes bewirkt wird, ein Versehen unterlaufen. Tichanowsky schreibt

$$q_n = q_x \sin\varphi + q_z \cdot \cos\varphi \qquad \text{(S. 683)}.$$

Dann bildet er $\overline{q_n^2}$ und nimmt an

$$\overline{q_x \cdot q_z} = 0 \qquad \text{(Fußnote S. 684)},$$

weil $O'T$ in der Ebene $XO'O$ liegt.

Man kann leicht nachprüfen, daß $\overline{q_x q_z}$ nur verschwindet, wenn $O'T$ in der yz-Ebene oder in der yx-Ebene liegt. Aber weil $XO'O$ im allgemeinen nicht mit der Ebene yz oder yx zusammenfällt, folgt, daß

$$\overline{q_x \cdot q_z} \neq 0 .$$

Er gibt für $\overline{q_n^2}$ den Wert

$$\begin{aligned}\overline{q_n^2} &= \overline{q_x^2}\sin^2\varphi + \overline{q_z^2}\cos^2\varphi \\ &= [a\cos^2\eta + (2-a)\sin^2\eta]\sin^2\varphi \\ &\quad + [a + 2(1-a)\sin^2\varepsilon\cos^2\eta]\cos^2\varphi\end{aligned}$$

an. In Wirklichkeit gilt:

$$\overline{q_n^2} = a + 2(1-a)\cos^2\Theta ,$$

wo Θ der Winkel zwischen ON und $O'T$ ist, deshalb ergibt sich:

$$\begin{aligned}\overline{q_n^2} &= [a\cos^2\eta + (2-a)\sin^2\eta]\sin^2\varphi \\ &\quad + [a + 2(1-a)\cos^2\eta\sin^2\varepsilon]\cos^2\varphi \\ &\quad + 4(1-a)\sin\varphi\cos\varphi\sin\eta\cos\eta\sin\varepsilon .\end{aligned}$$

Das unterscheidet sich vom Ausdruck von Tichanowsky durch den Faktor

$$4(1-a)\sin\varphi\cos\varphi\sin\eta\cos\eta\sin\varepsilon .$$

Egyptian University, Faculty of Science, Abbassia, Cairo.

(Eingegangen 8. Januar 1938)

1) Physik. Zeitschr. **28**, 680—688, 1927.

BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

Schnippenkötter-Weyres, Physik der Luftfahrt. Gr.-8°. 119 S. Mit 205 Abb. Berlin und Bonn 1937. F. Dümmlers Verlag. RM 1.90.

Der Leitfaden stellt ein Ergänzungsheft einer Heftserie „Physik für höhere Lehranstalten" dar. Die Schwierigkeiten, die sich einer leichtverständlichen und dabei einigermaßen streng bleibenden Darstellung der Flugphysik entgegenstellen, versuchen die Verfasser zu überwinden, indem sie ihre Darstellung allein auf Anschauung und Versuche gründen. Eine tiefere Kenntnis des behandelten Gebietes, wie sie für den Lehrer eigentlich notwendig ist, vermag das Büchlein nicht zu vermitteln. Es kann aber als Hilfsmittel für den Unterricht gute Dienste leisten und dem Schüler bei der Wiederholung nützlich sein. Einige Unsauberkeiten in Dimensionsangaben werden sich bei einer Neuauflage vermeiden lassen. Die reiche Illustrierung belebt den Text sehr gut. A. Naumann.

G. Schulz, Formelsammlung zur praktischen Mathematik (=Sammlung Göschen Nr. 1110). Kl.-8°. 147 S. Mit 10 Abb. Berlin-Leipzig 1937. W. de Gruyter u. Co. Geb. RM 1.62.

Inhalt: 1. Allgemeine Hilfsmittel (Fehlerbetrachtungen. Rechenschieber. Nomographie). 2. Ausgleichsrechnung. 3. Auflösung von Gleichungen. 4. Interpolation. 5. Quadratur und Summation. 6. Annäherung willkürlicher Funktionen durch Reihen gegebener. 7. Integration von Differentialgleichungen (einschließlich Differenzenverfahren bei gewöhnlichen und partiellen Differentialgleichungen). — Die Formeln sind jeweils durch begleitenden Text sowie durch Zahlenbeispiele ausführlich erläutert. Ferner ist hervorzuheben die Angabe von Abschätzungen für die bei Näherungsverfahren begangenen Fehler. Die Anordnung des Stoffes ist sehr übersichtlich. Das inhaltsreiche Büchlein wird jedem, welcher die numerischen Verfahren der angewandten Mathematik benötigt, ein sehr nützlicher Helfer sein. Es kann daher der Aufmerksamkeit der Physiker ganz besonders empfohlen werden. Haupt.

Nachrichten

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Dresden Dr. Willibald Mühlsteph für technologische Chemie in der Abteilung Forstakademie, an der Technischen Hochschule München Dr. Walter Siedel für organische Chemie, an der Technischen Hochschule Hannover Dr. Wilhelm von Meyeren für Physik, an der Universität Frankfurt a. M. Dr. Otto Schäfer für angewandte Physik.

Ernannt: Der a. o. Professor für Meteorologie und Klimatologie an der Universität München Dr. Rudolf Geiger zum ord. Professor für Physik und Meteorologie an der Forstlichen Hochschule Eberswalde, der a. o. Professor an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Ferdinand Schmidt zum Vertreter des Lehrstuhls für Physik an der Technischen Hochschule Stuttgart

Vom Lehramt zurück: Der ord. Professor für Textil- und Papiertechnologie an der Technischen Hochschule Dresden Dr. Alois Herzog.

Gestorben: Der a. o. Professor der Chemie an der Universität Leipzig Dr. Gustav Reddelien, der frühere Direktor der Meteorologischen Zentralanstalt der Schweiz Dr. Julius Meurer, der frühere ord. Professor der Agrikulturchemie an der Universität Jena Hofrat Dr. Heinrich Immendorf.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — D. A. 1330, IV. Vj. 1937. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany